

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,2-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИННИЙ МЕТИЛСУЛЬФАТА И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2002 г. И. А. Новаков, А. В. Навроцкий

Волгоградский государственный технический университет
400131 Волгоград, пр. Ленина, 28

Обзор посвящен закономерностям синтеза поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата и его сополимеров, отличающихся гидролитической устойчивостью солевых групп и высокой флокулирующей активностью. Рассматриваются способы получения полиэлектролитов, реакционная способность 1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации, а также особенности физико-химических свойств и флокулирующего действия полиэлектролитов. Обобщены данные по свойствам водных и водно-солевых растворов поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата и сополимеров, обсуждаются особенности поведения таких полиэлектролитов в разбавленных и умеренно концентрированных растворах. Особое внимание удалено закономерностям флокуляции дисперсных систем пиридиниевыми полиэлектролитами. Анализируются перспективы практического использования изученных полиэлектролитов в процессах очистки воды.

ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролиты являются особым классом полимеров, поскольку сочетают специфические свойства высокомолекулярных соединений и веществ, способных к электролитической диссоциации. Сложность изучения полиэлектролитов проявляется уже при анализе закономерностей их синтеза, так как полимеризации подвергаются высокополярные, ионогенные мономеры, реакционная способность которых существенно зависит не только от их химического строения, но и от свойств среды. При исследовании молекулярных характеристик и физико-химических свойств полиэлектролитов также необходимо учитывать множество факторов, связанных с взаимным влиянием конформационных параметров макромолекулярных клубков и ионизационного состояния групп, способных к диссоциации, различным образом проявляющихся в зависимости от природы и ионной силы растворителя.

Перспектива практического применения полиэлектролитов различной природы связана с их

высокой адсорбционной способностью и возможностью регулирования устойчивости дисперсных систем. При этом в большинстве случаев используется способность полимеров снижать агрегативную устойчивость частиц дисперсий и вызывать их флокуляцию. Флокулирующая способность полиэлектролитов определяется природой и содержанием активных центров, ММ и другими молекулярными параметрами, формируемыми на стадии синтеза.

Одной из основных проблем получения катионных полиэлектролитов, нацеленных применение в качестве флокулянтов, является выбор химической природы активного центра. В настоящее время существует два основных направления в синтезе катионных флокулянтов. В первом случае макромолекулы содержат катионные центры аммониевой природы, что достигается использованием в качестве исходных мономеров солей аминоалкилакрилатов, аминоалкилакриламида и диалкилдиаллиламоний галогенидов. Другое направление заключается в синтезе катионных полиэлектролитов, содержащих пиридиниевые катионные центры. Одним из наиболее активных среди последних является поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат (**П-1,2-ДМ-5-ВПМС**), отличающийся

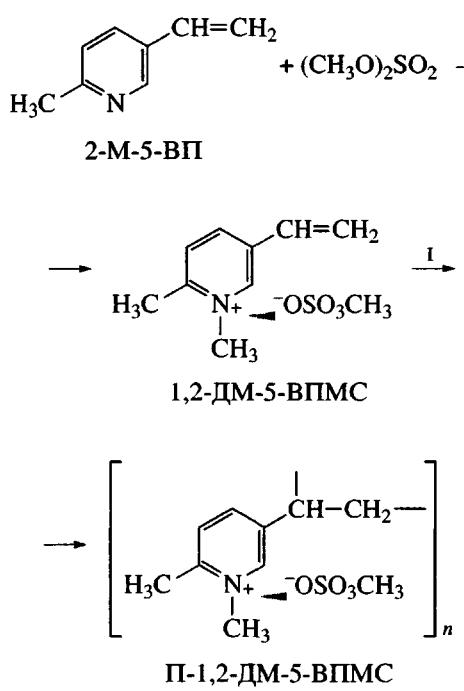
E-mail: phanchem@vstu.ru, alexander_n@tele-kom.ru (Навроцкий Александр Валентинович).

гидролитической устойчивостью солевых групп и высокой флокулирующей активностью.

В настоящей работе делается попытка выявления особенностей процессов гомо- и сополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС, а также свойств образующихся полиэлектролитов.

СИНТЕЗ П-1,2-ДМ-5-ВПМС И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ

Основным способом синтеза полиэлектролитов этого типа является радикальная полимеризация исходных мономеров, которая проводится в массе, растворе или дисперсии [1, 2]. В качестве инициаторов полимеризации в большинстве случаев используют водорастворимые пероксиды. Мономер, 1,2-ДМ-5-ВПМС, образуется при алкилировании 2-метил-5-винилпиридина (2-М-5-ВП) диметилсульфатом (ДМС).



Реакция обычно осуществляется в среде ацетона, при этом исходные вещества находятся в растворе, а продукт реакции выделяется в виде кристаллического осадка. Получение П-1,2-ДМ-5-ВПМС в массе проводят при 80–85°C в течение 5 ч, причем полимеризация проходит фактически в твердой фазе, соответствующей агрегатному состоянию мономера. Инициатор вводится в систему в виде 0.8%-ного водного раствора при сме-

шении с твердым мономером. ММ полимера в этом случае составляет $(1.1\text{--}1.2) \times 10^6$. Основной недостаток процесса – образование нерастворимой фракции полимера в количестве 1–10% [1].

Перспективным является осуществление полимеризации суспензионным методом или в обратной эмульсии для получения полиэлектролитов в гранулированном виде [1–3]. В этом случае полимеризацию проводят в водных растворах солей мономеров, диспергированных в органических жидкостях, в присутствии специальных стабилизаторов или эмульгаторов. В качестве органических жидкостей возможно использование ароматических углеводородов (бензол, ксиол, хлорбензол и другие). Инициирование осуществляется водорастворимыми пероксидами или окислительно-восстановительными системами. Однако дисперсионная полимеризация 1,2-ДМ-5-ВПМС практически не изучена и не получила практического применения.

В ряде случаев полиэлектролиты на основе четвертичных винилпиридиниевых или аммониевых солей получают радикальной сополимеризацией мономеров в органических растворителях [1, 4, 5]. Например, по способу, описанному в работе [5], процесс осуществляют в метаноле или этаноле. В качестве инициатора используют триацетилацетонат марганца. Процесс проводят при температуре 5–35°C. По окончании полимеризации полимер осаждают ацетоном, промывают хлороформом и сушат. Недостатком таких процессов является необходимость осаждения сополимеров из растворителя и регенерации растворителя и осадителя.

Анализ методов получения полиэлектролитов и других водорастворимых полимеров, описанных в ряде работ [1–11], показал что лучшим способом является радикальная полимеризация или сополимеризация мономеров в водном растворе. Эти процессы характеризуются высокой скоростью и позволяют получать с хорошим выходом полимеры значительной ММ. По завершении реакции для приготовления рабочих растворов полиэлектролитов можно использовать непосредственно полимеризат, исключая стадию выделения полимера.

Полимеризация 1,2-ДМ-5-ВПМС в водном растворе при инициировании персульфатами стала основой технологического процесса опытно-промышленного производства флокулянта ППС [1]. При этом полиэлектролит с $M = (1.5\text{--}1.8) \times 10^6$ получают в виде 40–45%-ного водного раствора. Для предотвращения образования нерастворимых фракций полимера необходимо добавление

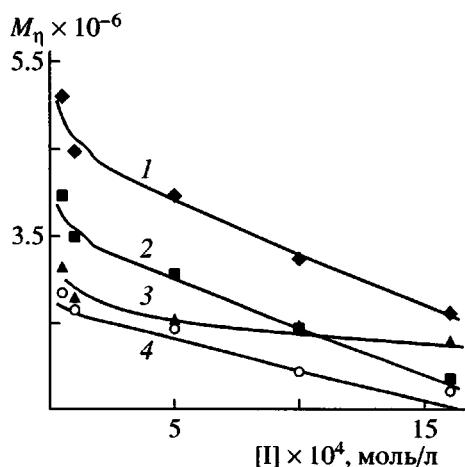


Рис. 1. Зависимость молекулярной массы 1,2-ДМ-5-ВПМС от концентрации инициатора ТБПП (1), ПВ (2), ТБПЭ (3), ТБГП (4) при $[M_0] = 2.3$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$ [12].

регуляторов — тетраметилтиурамдисульфида, дитиокарбамата натрия, *n*-оксиэозона, *o*-нитрофенола. Образующиеся полимеры имеют сравнительно невысокую ММ и характеризуются наличием нерастворимых фракций в массе полимера. Сведения о реакционной способности сульфатных анион-радикалов и продуктов их превращения, а также о взаимодействии персульфатов с катионными полимерами позволяют предположить, что гелеобразование обусловлено двумя причинами. Во-первых, возможно появление разветвлений и сшивок между макромолекулами при передаче радикального центра от сульфатных анион-радикалов или гидрокси-радикалов к молекулам образовавшегося полимера. Во-вторых, причиной гелеобразования может являться возникновение ионных “псевдосшивок” между макромолекулами за счет двухвалентных сульфат-анионов. Вероятно, поэтому использование персульфатов в качестве инициаторов полимеризации солей винилпиридина не позволяло получать высокомолекулярный и полностью растворимый полимер.

Более эффективным техническим решением оказался способ получения П-1,2-ДМ-5-ВПМС полимеризацией мономера в водной среде в присутствии инициатора *трет*-бутилпероксипропанола-2 (ТБПП) с введением метионина, как детоксиканта остаточного винилпиридина [11]. В

этом случае продукт реакции — концентрированный водный раствор полиэлектролита высокой ММ, который может быть использован в качестве флокулянта без выделения полимера.

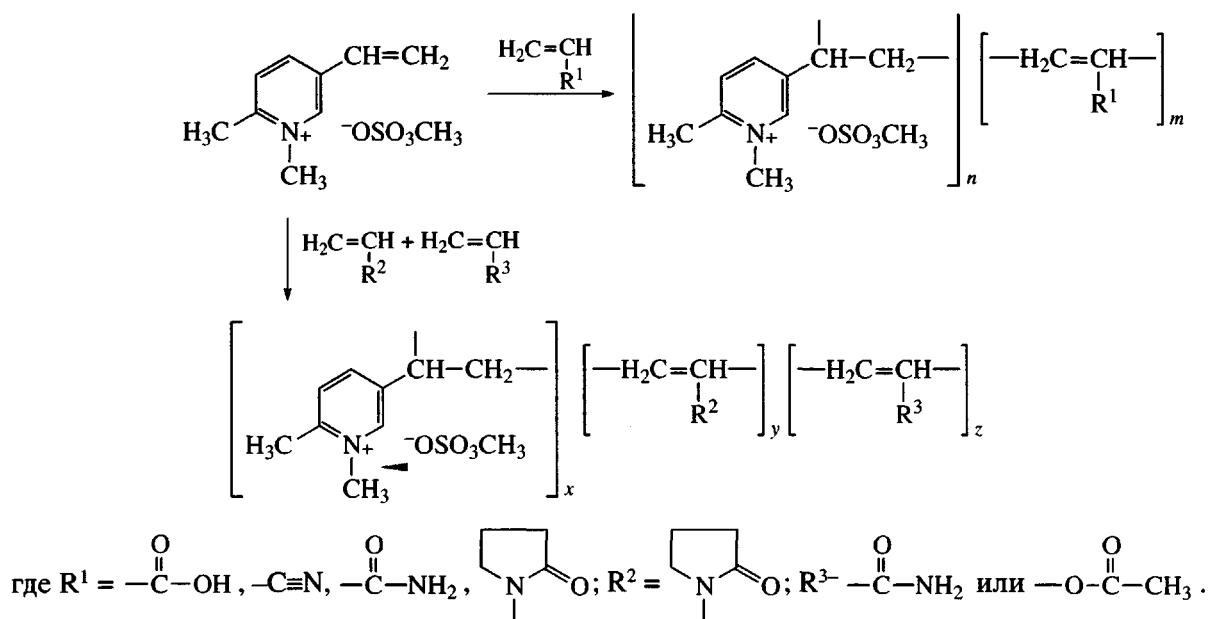
Выбор ТБПП является вполне обоснованным с учетом результатов исследования [12], позволяющих выявить влияние природы пероксидного инициатора на ММ образующегося полимера. В качестве таких инициаторов исследованы пероксид водорода (ПВ), *трет*-бутилгидропероксид (ТБГП), а также β -гидроксизамещенные диалкилпероксиды — *трет*-бутилпероксиэтанол-2 (ТБПЭ) и ТБПП.

С использованием всех указанных инициаторов полимеризация 1,2-ДМ-5-ВПМС проходит уже при $20\text{--}30^\circ\text{C}$, а образующийся полимер имеет достаточно высокую ММ ($M_\eta = 8.0 \times 10^5\text{--}5.1 \times 10^6$). Следует отметить, что природа пероксида оказывает значительное влияние на величину M_η (рис. 1).

Наиболее высокомолекулярный П-1,2-ДМ-5-ВПМС образуется при инициировании полимеризации с помощью ТБПП ($M_\eta = (2.86\text{--}5.13) \times 10^6$). Независимо от природы инициатора повышение его концентрации вызывает снижение M_η полиэлектролита (рис. 1).

Необходимо отметить, что методом алкилирования 2-М-5-ВП и П-2-М-5-ВП возможно получение полиэлектролитов различного строения [13, 14]. Однако с учетом высокой гидролитической устойчивости и стабильности солевых групп 1,2-ДМ-5-ВПМС и его полимера, образованных сильным алкилирующим агентом (ДМС), П-1,2-ДМ-5-ВПМС остается наиболее перспективным катионным полиэлектролитом для практического применения.

С целью изменения молекулярных, электрохимических и адсорбционных параметров полиэлектролитов перспективным является исследование сополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС с другими мономерами. Особый интерес при этом представляет синтез полиэлектролитов, содержащих анионные активные центры или неионогенные элементарные звенья. В работах [15–18] показана возможность получения сополимеров 1,2-ДМ-5-ВПМС с акриловой (АК) и малеиновой кислотами (МК), акрилонитрилом (АН), акриламидом, N-винилпирролидоном (ВП), винилацетатом (ВА):



Приведенная реакция протекает в водном растворе при инициировании ТБПП и температуре $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Условия сополимеризации и свойства полученных продуктов приведены в табл. 1. В результате сополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС с рядом мономеров получены высокомолекулярные продукты ($[\eta] = 0.5\text{--}2.5 \text{ дL/g}$), растворимые в воде, метаноле, ДМСО и ДМФА.

Сополимеризация 1,2-ДМ-5-ВПМС со всеми сомономерами кроме МК, протекает с выходом продукта 96–98%. При этом при определенных суммарной концентрации $\sum M_i$ и соотношении сомономеров f_2/f_1 в системах, содержащих АК и АН, наблюдается фазовое разделение. Оно обусловлено, вероятно, образованием фракций сополимера, обогащенного вторым мономером и не растворимого в реакционной массе. Таким образом, для проведения сополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС с АК и АН в гомогенных условиях необходимо, чтобы содержание второго мономера в реакционной смеси не превышало 20 мол.%.

Нужно отметить, что при введении в состав полиэлектролита звеньев АН характеристическая вязкость сополимера практически не зависит от его состава (табл. 1). В случае других мономеров наблюдается некоторое снижение вязкости.

При сополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС с МК увеличение концентрации последней приводит к значительному снижению выхода и ММ сополимера. Так, при концентрации МК до 15 мол.% ММ полученного сополимера достаточно высока ($[\eta] = 2.05\text{--}1.45 \text{ дL/g}$), а выход продукта составляет 96–98%. С дальнейшим повышением концентрации

МК вязкость сополимеров снижается до 0.54 дL/g, а выход до 55%. Эти данные свидетельствуют о низкой полимеризационной активности МК, поэтому для получения высокомолекулярного сополимера необходимо ограничивать содержание МК в исходной смеси мономеров до 15 мол.%.

Снижение характеристической вязкости наблюдается также в случае сополимеризации с ВП. При этом некоторый рост вязкости возможен при введении в систему третьего мономера – акриламида или ВА.

Таким образом, исследование гомо- и сополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС, инициированной водорастворимыми пероксидами, показало, что наиболее высокой ММ и растворимостью в воде обладают полиэлектролиты, полученные с использованием ТБПП. Инициирование полимеризации данным окислителем позволяет получать высокомолекулярный П-1,2-ДМ-5-ВПМС ($M_\eta = (2.8\text{--}5.1) \times 10^6$) и его сополимеры с выходом 96.8–99.5% при умеренных температурах ($20\text{--}50^\circ\text{C}$). Уменьшение доли звеньев 1,2-ДМ-5-ВПМС в сополимере приводит к некоторому снижению характеристической вязкости, причем в большей степени эффект снижения $[\eta]$ проявляется для сополимеров с МК и ВП. Однако достаточно высокие значения характеристической вязкости синтезированных полиэлектролитов предполагают возможность их использования в качестве эффективных флокулирующих агентов для разделения дисперсий.

Таблица 1. Сополимеризация 1,2-ДМ-5-ВПМС (М1)

Сомономер	Состав мономерной смеси, мол. %		Выход сополимера, %	Состав сополимера, мол. %		[η]*, дл/г
	f_1	f_2		F_1	F_2	
АК	95	5	98	96.7	3.3	2.43
	90	10	97	93.1	6.9	2.04
	85	15	96	89.8	10.2	1.90
МК	95	5	99	98.6	1.4	2.05
	90	10	99	97.0	3.0	1.71
	85	15	97	95.7	4.3	1.45
	75	25	72	94.0	6.0	0.81
	65	35	67	93.0	7.0	0.73
	50	50	55	84.7	15.3	0.54
АН	95	5	98	96.2	3.8	2.40
	90	10	98	92.5	7.5	2.36
	85	15	98	89.6	10.4	2.37
	75	25	98	82.4	17.0	2.35
Акриламид	95	5	98	95.0	5.0	2.31
	90	10	97	90.0	10.0	2.10
	75	25	95	74.0	26.0	1.82
	60	40	95	56.0	44.0	1.80
	50	50	94	47.0	53.0	1.73
ВП	95	5	98	96.5	3.5	1.65
	90	10	98	88.2	11.8	1.62
	75	25	97	77.9	22.1	1.42
ВП + акриламид	90	5 + 5	99	87.3	12.7**	1.81
	90	7 + 3	98	87.6	12.4**	1.72
	90	9 + 1	97	88.5	11.5**	1.60
ВП + ВА	90	9 + 1	98	89.6	10.4**	1.70
	80	18.5 + 1.5	96	81.5	18.5**	1.52
	75	22.5 + 2.5	96	77.6	22.4**	1.30

Примечание. $\Sigma M_i = 2.0$ моль/л, инициатор ТБПП – 10^{-3} моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$.

* В водном растворе NaCl 2M при 30°C .

** $F_2 + F_3$.

Таблица 2. Скорость полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС в различных средах при 50°C [5]

Растворитель	$v \times 10^5$, моль/л с
H ₂ O	7.2
H ₂ O : CH ₃ OH (4 : 1)	7.3
H ₂ O : CH ₃ OH (1 : 1)	7.4
H ₂ O : CH ₃ OH (1 : 1)	8.2
CH ₃ OH	8.2
CH ₃ COOH	37.1

Примечание. [M]₀ = 1.33 моль/л, [ДАК] = 4 × 10⁻³ моль/л.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,2-ДМ-5-ВПМС

Изучение закономерностей полимеризации ионогенных мономеров требует более тщательного учета влияния среды на их реакционную способность, чем при классической радикальной полимеризации. В этом случае растворитель влияет на распределение электронной плотности в мономере и макрорадикале из-за изменения ионизационного состояния ионогенных групп. Последнее определяет характер межмолекулярных и внутримолекулярных электростатических взаимодействий и конформационное состояние макрорадикалов, что также сказывается на их реакционной способности [5, 19].

Влияние природы растворителя на кинетические параметры полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС изучено в работах [5, 20]. Полученные результаты, свидетельствуют о том, что с увеличением полярности растворителя в ряду уксусная кислота—метанол—вода, скорость гомополимеризации 1,2-ДМ-5-

ВПМС несколько снижается (табл. 2). При переходе к более сольватирующему растворителю заметно падает как константа скорости роста, так и константа скорости обрыва цепи. Отношение $k_p/k_o^{1/2}$ при этом также уменьшается (табл. 3).

Причины наблюдаемых явлений авторы [21] объясняют с привлечением данных о диссоциации ионогенных групп мономера и полимера. В малополярных средах электростатическое отталкивание между одноименно заряженными мономером и радикалом 1,2-ДМ-5-ВПМС в результате ионной ассоциации нивелируется (высокие значения k_p). При переходе к более полярным растворителям степень диссоциации ионных пар увеличивается, поэтому вероятность взаимодействия одноименно заряженных мономера и растворящего радикала падает. Аномально высокое значение k_p при полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС в уксусной кислоте (табл. 3) связывают как со снижением константы диссоциации, так и с образованием более сложных ассоциатов молекул мономера.

Обнаруженное снижение константы скорости обрыва k_o при переходе к более сольватирующему растворителю связано, по всей вероятности, с изменением вязкости реакционной среды, так как с увеличением полярности растворителя в ряду CH₃COOH—CH₃OH—CH₃OH + H₂O происходит увеличение эффективного заряда и размера клубков макромолекул. На величину k_o может оказывать влияние дополнительное электростатическое отталкивание при сближении одноименно заряженных макрорадикалов и изменение их диффузионных характеристик.

Следует особо отметить увеличение соотношения k_p/k_o с ростом полярности растворителя. Из данных табл. 3 следует, что увеличение полярности растворителя должно способствовать повышению ММ образующегося полимера и скоро-

Таблица 3. Константы скорости роста и обрыва цепи при полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС в различных средах при 23°C [5]

Растворитель	$v \times 10^6$, моль/л с	$k_p/k_o^{0.5}$, л ^{0.5} /моль ^{0.5} с ^{0.5}	$k_p/k_o \times 10^5$	$k_p \times 10^{-2}$	$k_o \times 10^{-6}$
				л/моль с	л/моль с
CH ₃ COOH	13.8 ± 0.9	0.61 ± 0.08	0.4 ± 0.9	58 ± 15	90 ± 40
CH ₃ OH	4.6 ± 0.8	0.107 ± 0.019	1.6 ± 0.3	9.8 ± 3.0	60 ± 13
H ₂ O : CH ₃ OH (1 : 1)	2.2 ± 0.2	0.083 ± 0.016	5.7 ± 0.9	1.7 ± 0.7	3 ± 1

Примечание. [M]₀ = 1.33 моль/л, [ДАК] = 0.001 моль/л, длина волны 365 нм.

сти полимеризации. При этом увеличение скорости при переходе от полимеризации в органических растворителях к водно-органическим смесям и особенно к воде является основной особенностью полимеризации водорастворимых и ионизующихся мономеров [22–33]. Эти факты в сочетании с возможностью использования водного раствора полимера без выделения последнего в процессах флокуляции обусловливает особый интерес к особенностям полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС в воде.

Кинетика полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС в водном растворе, инициированной персульфатом калия, описана в работе [34]. Порядок реакции по мономеру и инициатору $n_m = 1.16$ и $n_i = 0.5$, а $E_a = 56.6$ кДж/моль. Особенностью описанного процесса является инициирование полимеризации при достаточно низкой температуре (30°C). Авторы указывают на возможность образования комплекса инициатор–мономер, что приводит к активированному распаду персульфата на радикалы, причем радикальный характер полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС подтверждается расходом стабильного радикала, добавленного в реакционную массу, обнаруженным методом ЭПР.

Кинетика полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС, инициированной ТБПП, в водном растворе имеет ряд особенностей [35]. Так, скорость полимеризации существенно зависит от начальной концентрации мономера ($n_m = 2.9$ – 3.2) и характеризуется аномальным значением порядка реакции по инициатору ($n_i = 0.14$ – 0.23). В процессе полимеризации не наблюдается эффекта автоускорения. Температурная зависимость начальной скорости полимеризации указывает на весьма низкое значение энергии активации (35.5 кДж/моль). Радикальный характер активных центров роста цепи подтверждается ингибирующим действием 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида.

Исходя из представлений о механизме радикальной полимеризации, можно предположить, что повышение n_m и снижение n_i является следствием протекания реакции обрыва цепи с участием макрорадикала и низкомолекулярного (возможно первичного) радикала.

В случае обрыва радикальной полимеризации на первичных радикалах появление автоускорения (гель-эффекта) маловероятно, так как изменение вязкости системы оказывает сравнительно малое влияние на способность низкомолекулярных радикалов к диффузии. Действительно, приведенная скорость полимеризации убывает с ростом конверсии мономера в исследованном интервале концентраций 1,2-ДМ-5-ВПМС и температуры. От-

сутствие автоускорения является косвенным подтверждением рассмотренной схемы полимеризации.

Оценить вклад реакции обрыва на первичных радикалах и рассчитать соотношения констант скорости элементарных реакций полимеризации можно с использованием следующих уравнений [36]:

$$\frac{V}{[M][I]^{0.5}} = A - AB \frac{V}{[M]^2}$$

$$A = k_p \frac{k_u^{0.5}}{k_o^{0.5}}$$

$$B = \frac{k_2}{k_1 k_p}$$

Из табл. 4 следует, что соотношение констант A значительно увеличивается с повышением начальной концентрации мономера. Вероятно это связано с изменением значений констант роста и обрыва цепи в различных концентрационных условиях. Большие значения соотношения констант B подтверждают значительный вклад реакции обрыва цепи с участием первичных радикалов.

Весьма высокое значение порядка реакции по мономеру может быть обусловлено также изменением элементарных констант скорости роста и обрыва цепи с повышением начальной концентрации мономера. Причинами этого в случае полимеризации гидрофильных и ионизующихся мономеров является изменение ионизационного состояния мономера и макрорадикала [5, 20, 22], интенсивные гидрофобные взаимодействия [26, 37–39], а также резкое возрастание вязкости реакционной массы [40–42].

Низкая величина энергии активации процесса, по-видимому, связана с активированным характером инициирования полимеризации, поскольку термический распад оксиалкилпероксидов характеризуется $E_a = 100$ – 150 кДж/моль [43]. Взаимодействие ТБПП с солью винилпиридиния может приводить к каталитическому распаду пероксида с низкой энергией активации, что снижает общую энергию активации полимеризации. Участие 1,2-ДМ-5-ВПМС в реакции образования радикалов является одной из возможных причин высокого наблюдаемого порядка по мономеру.

К сожалению, на сегодняшний день невыясненным остается вопрос о механизме активированного распада ТБПП в присутствии 1,2-ДМ-5-ВПМС и дальнейших превращениях образующихся радикалов. Возможность протекания активированного распада пероксидов в присутствии

Таблица 4. Кинетические параметры полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС, инициированной ТБПП [35]

[M] ₀ , моль/л	[I] ₀ , моль/л	$v_0 \times 10^4$, л/моль с	n_i	$k_p \times k_{ii}^{0.5} / k_o^{0.5}$ (A)	$k_2 / (k_1 \times k_p)$ (B)	Метод исследования
1.36	0.0011	0.19	0.23	0.000631	37948	Калориметрия
	0.0056	0.25				
	0.0101	0.33				
1.84	0.0020	0.99	0.21	0.002467	16590	Дилатометрия
	0.0040	1.14				
	0.0078	1.31				
2.30	0.0005	1.42	0.14	0.01600	17205	Дилатометрия
	0.0040	2.52				
	0.0080	2.96				
2.36	0.0011	1.99	0.13	0.006433	17116	Калориметрия
	0.0062	2.53				
	0.0108	2.69				

аммониевых и пиридиниевых солей описана в ряде работ [44–48]. Представления о механизме активации распада пероксидов азотсодержащими соединениями основываются на предположениях о донорно-акцепторном взаимодействии за счет нуклеофильной атаки неподеленной электронной пары азота и дальнейшим распадом комплекса с образованием радикалов. Однако с помощью такого механизма трудно объяснить активирующее действие четвертичных аммониевых солей. Известный механизм распада пероксида бензоила, активированный четвертичными солями аммония [48], невозможно распространить на другие системы, так как структура переходного состояния тесно связана со структурой молекулы самого пероксида.

Иницирование полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС в концентрированном водном растворе при умеренных температурах возможно без введения пероксидных или других инициаторов [5, 49, 50]. В этом случае говорят о протекании так называемой спонтанной полимеризации, которая наблюдается и в случае других пиридиниевых солей [51–54]. Исходя из кинетических данных, полученных в цитируемых работах, предложен специфический цвиттер-ионный механизм спонтанной полимеризации, основанный на представлениях о химической активации мономеров [54], согласно которому реакция роста цепи протекает с участием анионного

активного центра в ассоциатах мономера. В то же время в работах [49, 55–58] говорится о возможности радикального характера инициирования в присутствии пиридиниевых ионов.

В этой связи интересно проследить закономерности спонтанной полимеризации солей аминоэфиров (мет)акриловой кислоты, отличающихся отсутствием сопряженной системы, характерной для винилпиридиновых солей. Так, описано протекание спонтанной полимеризации третичных солей диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭАЭМА) и диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) в концентрированных водных растворах, в полярных органических растворителях и в массе [59–61]. Во всех случаях полимеризация ингибировалась гидрохиноном. Установлен следующий ряд реакционной способности (влияния на нее аниона соли): ДМАЭМА · HNO₃ > ДМАЭМА · H₂SO₄ > ДМАЭМА · H₃PO₄ > ДМАЭМА · HCl. Авторы работ [60, 61] считают, что третичные соли ДМАЭМА представляют собой донорно-акцепторные ассоциаты из молекул определенного строения, в которых имеет место строгое распределение дробных положительных и отрицательных зарядов фрагментов молекул, обеспечивающих снижение кратности связей, поляризацию π-электронов связи C=C, усиливающуюся под влиянием аниона кислоты. При определенных условиях (повышение температуры, растворение в воде с

появлением водородных связей) происходит разрыв π-связи с образованием радикалов. Однако в изложенном подходе не учитывается возможность возникновения первичных бирадикалов и их трансформация в инициирующие полимеризацию монорадикалы подобно тому, как это делается при объяснении механизма термического инициирования [62].

Инициирование полимеризации в водном растворе в отсутствие вещественного инициатора характерно и для четвертичных солей алкиламино-алкил(мет)акрилатов [63–69]. При этом в работе [69] убедительно доказывается как кислотный катализ стадии инициирования, так и радикальный характер реакции образования полимера. Авторы [69] предположили, что источником радикалов в системе ДМАЭМА · (CH₃)₂SO₄–H₂SO₄–H₂O является сам мономер, распад которого катализируется ионами водорода. Квантово-химические расчеты показали, что наиболее вероятно образование радикалов за счет гомолитического разрыва одной из двух эфирных связей C–O, кратность которых уменьшается при протонировании молекулы мономера по сложноэфирному кислороду.

Однако наиболее вероятной причиной образования инициирующих радикалов в растворах солей пиридиния и аммония, по-видимому, является образование комплекса с переносом заряда между противоионами [70]. Этому препятствует высокая сольватирующая способность растворителя, стабилизирующего основное ионное состояние комплекса с переносом заряда. Переход к малополярному растворителю или к растворам высокой концентрации в воде способствуют образованию радикалов в результате термического заселения электронно-возбужденного состояния ионного комплекса [70].

Активность ионизирующихся мономеров в реакциях радикальной сополимеризации зависит не только от их химического строения, но и от особенностей поведения молекул в реакционной среде. Способность водорастворимых мономеров к диссоциации обуславливает многокомпонентность реакционной системы, которая заключается в возможности существования в растворе различных состояний ионогенных групп молекул мономеров и растущих цепей (неионизированные молекулы, контактные и разделенные ионные пары, ионы) [2, 5]. Положение равновесия между ними определяется природой и концентрацией мономера, полярностью растворителя, а также может смещаться в ходе сополимеризации из-за изменения ионной силы при увеличении конверсии мономеров. Помимо этого в таких системах существует возможность гидрофобных взаимодействий, ко-

торые способны приводить к появлению межцепных ассоциатов типа мицелл.

Все эти факторы в совокупности вызывают изменение скорости реакций роста и обрыва цепи, способствуют появлению кинетически неоднородных зон в полимеризующейся системе при изменении концентрации мономеров и глубины конверсии, и в результате затрудняют описание данных систем классическим уравнением сополимеризации с фиксированными значениями констант. Тем не менее обобщение данных по сополимеризации ионизирующихся и комплексно связанных мономеров [19–21] позволило вывести уравнение состава сополимера, которое количественно учитывает эффекты диссоциации и комплексообразования. По форме оно аналогично уравнению Майо–Льюиса, но включает вместо истинных активностей мономеров эффективные константы сополимеризации

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_{01}]r_1^{\phi}[M_{01}] + [M_{02}]}{[M_{02}]r_2^{\phi}[M_{02}] + [M_{01}]},$$

где $r_1^{\phi} = f(\alpha)$, а $r_2^{\phi} = f(\beta)$ – эффективные константы сополимеризации; α и β – мольные доли диссоциированных или комплексно связанных мономеров и радикалов роста $\sim M_1^{\cdot}$ и $\sim M_2^{\cdot}$ соответственно; M_{01} и M_{02} – суммарные концентрации мономеров M_1 и M_2 .

Приведенное уравнение может использоваться для анализа сополимеризации ионогенных и комплексно связанных мономеров, а также для определения эффективных констант сополимеризации, зависящих от условий эксперимента.

Концепция ионных пар позволила объяснить закономерности сополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС с 2-М-5-ВП и метилакрилатом (МА) в различных растворителях [5, 71]. При проведении сополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС с 2-М-5-ВП было найдено, что с увеличением концентрации воды в водно-метанольных растворах уменьшаются скорость сополимеризации и величины r_1^{ϕ} и r_2^{ϕ} . Особенno резко падает значение r_1^{ϕ} , т.е. относительная скорость реакции 1,2-ДМ-5-ВПМС со “своим” радикалом резко снижается (табл. 5).

Действительно, при увеличении содержания воды молекулы 1,2-ДМ-5-ВПМС диссоциируют, и электростатическое отталкивание одноименно заряженного радикала и мономера должно приводить к падению элементарной константы k_{11} и, следовательно, эффективной константы r_1^{ϕ} . При до-

бавлении бромида натрия, т.е. при повышении вероятности образования ионных пар, наблюдается возрастание величины r_1^{ϕ} .

В случае сополимеризации с МА эффект значительно меньше, так как падение $r_1^{\phi} = k_{11}/k_{12}$ в результате уменьшения k_{11} компенсируется уменьшением константы k_{12} , характеризующей взаимодействие одноименно поляризованных радикала 1,2-ДМ-5-ВПМС и мономера МА. Возрастание эффективной константы r_2^{ϕ} при переходе к более полярным средам объясняется, по-видимому, уменьшением константы скорости взаимодействия одноименно поляризованных радикала МА и мономера 1,2-ДМ-5-ВПМС – k_{21} с увеличением степени диссоциации ионогенных групп последнего.

К сожалению, сравнительно небольшое число исследований процессов сополимеризации с участием ионизирующихся мономеров, а также противоречивость некоторых данных, связанная со сложностью самих объектов исследования, не позволяют однозначно сформулировать теоретические положения о связи строения и относительной реакционной способности в реакциях сополимеризации. Тем не менее, учитывая данные по сополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС, а также выявленные особенности сополимеризации других ионизирующихся мономеров (солей аминоалкил(мет)акрилатов) [22, 72, 73] можно все же сделать некоторые заключения.

Так, переход от органических растворителей к их смесям с водой и к воде способствует ионизации молекул четвертичных солей пиридиния и аммония, что ведет к снижению их относительной реакционной способности (констант сополимеризации), однако повышение ионной силы растворителя за счет увеличения концентрации ионизирующегося мономера или добавления неполимеризующейся соли может приводить к обратному эффекту [71, 74–77].

Введение в качестве сомономера вещества донорного характера способствует донорно-акцепторному взаимодействию мономеров, в котором соль пиридиния или аммония выполняет роль акцептора, что приводит к протеканию чередующейся сополимеризации [65, 71, 78].

В то же время наблюдаемые в эксперименте относительные активности ионизирующихся мономеров могут определяться не только химическим строением мономеров и указанными выше эффектами, но и влиянием ионной силы на конформацию растущих цепей [77], а также концентрационной неоднородностью системы, связанной с

Таблица 5. Параметры сополимеризации 2-М-5-ВП и МА с 1,2-ДМ-5-ВПМС (M_2) в различных растворителях [71]

Растворитель	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
1,2-ДМ-5-ВПМС + 2-М-5-ВП			
CH ₃ OH	0.58 ± 0.05	0.98 ± 0.15	0.57
CH ₃ OH : H ₂ O = 4 : 1	0.54 ± 0.04	0.42 ± 0.05	0.23
CH ₃ OH : H ₂ O = 1 : 1	0.30 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.003
CH ₃ OH : H ₂ O = 1 : 1 + NaBr	0.40 ± 0.10	0.20 ± 0.05	0.08
1,2-ДМ-5-ВПМС + МА			
CH ₃ COOH	0.27 ± 0.11	0.37 ± 0.12	0.10
CH ₃ OH	0.50 ± 0.10	0.21 ± 0.09	0.11
CH ₃ OH + H ₂ O (1 : 1)	0.75 ± 0.06	0.15 ± 0.04	0.11

эффектами избирательной сольватации или избирательной сорбции [79, 80].

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФЛОКУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Основное внимание при изучении водорастворимых полимеров и полиэлектролитов, как правило, уделяется свойствам их растворов. Действительно, такие полимеры применяются главным образом для регулирования устойчивости дисперсных систем и реологических свойств жидкостей. Поэтому информация о поведении растворов очень важна для оптимизации условий их практического использования.

Способность П-1,2-ДМ-5-ВПМС к электролитической диссоциации в растворе и связанные с ней особенности гидродинамического поведения приводят к тому, что полимер проявляет свойства слабого электролита [21], а разбавленные водные растворы проявляют аномалию вязкости – полиэлектролитное набухание. Гидродинамические размеры полимерных клубков П-1,2-ДМ-5-ВПМС очень чувствительны к ионной силе и составу растворителя [81], pH среды и температуре [82].

Значительный интерес представляют также концентрированные и умеренно концентрированные растворы полиэлектролитов. В связи с этим исследованы реологические свойства водных растворов П-1,2-ДМ-5-ВПМС и его сополи-

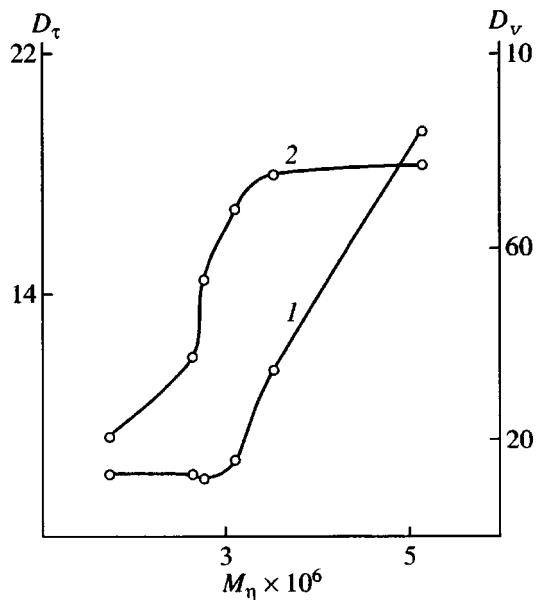


Рис. 2. Зависимость эффекта осветления D_{τ} (1) и флокулирующего эффекта D_v (2) от молекулярной массы П-1,2-ДМ-5-ВПМС [101].

меров с АН, акриламидом, АК и МК [12, 83, 84] в широком диапазоне концентраций, температур и градиентов скорости сдвига. Вследствие значительной ММ сополимеров ($>10^6$) большинство исследованных растворов ведут себя как неньютоновские жидкости, в отличие от менее высокомолекулярных полиэлектролитов [85]. Природа второго сомономера влияет на величину динамической вязкости и ее зависимость от концентрации и температуры. В то же время увеличение содержания второго сомономера в сополимере приводит к уменьшению значений характеристической вязкости и уменьшению наибольшей ньютоновской вязкости. Концентрационные зависимости вязкости и активационных параметров вязкого течения указывают на образование в растворах исследованных полиэлектролитов значительно более рыхлой флокуляционной сетки, чем это имеет место для растворов неионогенных полимеров [12, 83–85]. Увеличение прочности флокуляционной сетки происходит в условиях экранирования электростатического отталкивания. Найдено, что величины критической концентрации (точки кроссовера) значительно превышают среднюю концентрацию звеньев в объеме полимерного клубка и не зависят от степени полимеризации и состава сополимера. Сочетание в исследованных сополимерах функциональных групп различной природы способствует образованию дополнительных внутри- и межмолекулярных связей, что с ростом температуры приводит к дополнительному разво-

рачиванию макроклубков и упрочнению флокуляционной сетки.

Флокулирующее поведение полимеров является предметом исследования большого числа числа работ, посвященных механизму флокуляции и применению флокулянтов в технологии разделения дисперсий. В результате обобщения экспериментальных данных в монографиях и обзорах [86–90] сформулированы основные теоретические положения и технологические принципы флокуляции. В то же время актуальной задачей является разработка подходов по целенаправленному подбору химической природы и молекулярных характеристик полиэлектролитов, обладающих высокой флокулирующей активностью, на основе исследований закономерностей флокуляции. В этой связи нам представляется необходимым проанализировать особенности флокулирующего действия П-1,2-ДМ-5-ВПМС и возможность его применения в технологии разделения дисперсий.

Принципиальная возможность применения П-1,2-ДМ-5-ВПМС в качестве флокулянта установлена в работах [86, 87, 91]. Тем не менее полученные данные не позволяют судить об особенностях механизма разделения дисперсий в присутствии П-1,2-ДМ-5-ВПМС. В этой связи необходимо рассмотреть влияние полиэлектролита на устойчивость модельных дисперсий в соответствии с принятой методологией исследования полиэлектролитов иной природы [90, 92–100].

В качестве модели рассмотрено влияние молекулярной массы П-1,2-ДМ-5-ВПМС на эффективность флокуляции водной суспензии каолина [101]. Результаты показали, что с увеличением ММ полиэлектролита ($M_{\eta} = (1.70–5.13) \times 10^6$) снижается остаточная мутность обработанной воды и повышается скорость осаждения флокул. Наибольшая флокулирующая активность проявляется высокомолекулярными полиэлектролитами ($M_{\eta} = (3.06–5.13) \times 10^6$) при введении их в количестве 0.03–0.90 мг/г. Зависимости эффекта осветления и эффекта флокуляции от ММ полиэлектролита приведены на рис. 2. Эффект осветления, характеризующий степень осаждения суспензии, остается практически постоянным для наименее высокомолекулярных образцов полиэлектролита и резко возрастает в интервале $M_{\eta} = (3–5) \times 10^6$. Эффект флокуляции резко увеличивается до значений $M_{\eta} = 3.5 \times 10^6$ и далее стабилизируется. Следовательно, именно высокие значения ММ, достигаемые найденными условиями получения полимера, обеспечивают высокую флокулирующую способность П-1,2-ДМ-5-ВПМС.

Таблица 6. Свойства флокулянтов [104]

Флокулянт	Природа активного центра	N^* , мэkv/г	$[\eta]^{**}$, дл/г	$M_\eta \times 10^{-6}$
КФ-2.62		4.08	4.02	2.62
КФ-5.13		4.08	6.89	5.13
Pr-650		2.10	6.01	-
Pr-655		3.24	6.26	-

* Плотность заряда макромолекул.

** В 0.05 N KBr при 25°C.

Косвенные методы исследования флокулирующего действия полимеров, к которым относится турбидиметрия, не дают полной информации о влиянии полимеров на процесс формирования флокул. Такие параметры полимерсодержащей системы, как размер агрегатов и их форма, неоднородность по размерам, можно определить только прямыми методами [102, 103]. Данные характеристики позволяют прогнозировать влияние полимеров на процессы фильтрования дисперсий, а также подтвердить и в некоторой степени объяснить различия действия полимеров, установленные при изучении зависимостей эффекта осветления от соотношения полимер – дисперсная фаза.

В работе [104] для прямого изучения флокулирующего действия П-1,2-ДМ-5-ВПМС (КФ-2.62 и КФ-5.13 в табл. 6) в сравнении с аммониевыми полиэлектролитами Praestol 650 (Pr-650) и Praestol 655 (Pr-655) (Chemische Fabric Stokhausen GmbH, Германия) определены дисперсионные характеристики сфлокулированной суспензии каолина методом оптической микроскопии. В качестве параметра, характеризующего флокулирующее действие полимеров, принята степень агрегации α_s .

Показано [104], что зависимость степени агрегации частиц дисперсной фазы от концентрации полиэлектролитов характеризуется наличием двух максимумов при малых (0.2–0.4 мг/л) и при высоких (2–5 мг/л) дозах флокулянта (рис. 3). При этом полиэлектролиты на основе ВП проявляют большую активность в области малых концентраций, а также обеспечивают высокую степень осаждения суспензии за счет более узкого распределения частиц по размерам. Введение катионоактивных аммониевых полиэлектролитов приводит к значительному укрупнению частиц, но при

этом повышается неоднородность суспензии по размерам.

Примечательно, что благодаря высокой ММ и адсорбционной способности П-1,2-ДМ-5-ВПМС вызывает более эффективную флокуляцию суспензии охры, чем анионные и катионные производные полиакриламида и их композиции [105].

Результаты исследований модельных систем подтвердились и при реальных испытаниях по обезвоживанию осадка на очистных сооружениях Волгограда [106]. Такие испытания проводились с использованием флокулянтов П-1,2-ДМ-5-ВПМС (КФ-91) и Praestol 650.

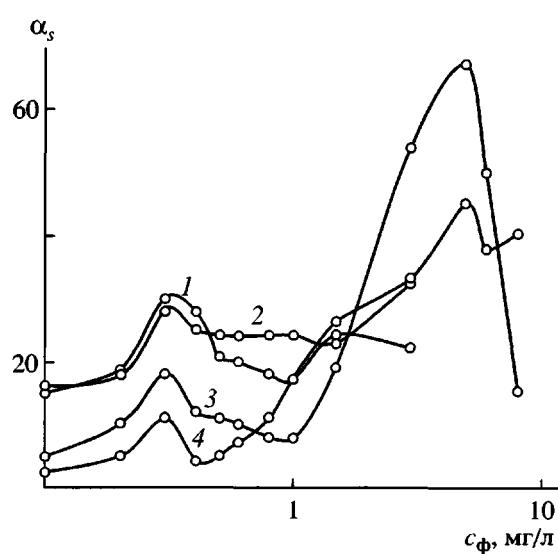


Рис. 3. Зависимость среднеповерхностной степени агрегации частиц от концентрации полиэлектролитов: 1 – КФ-2.62; 2 – КФ-5.13; 3 – Пр-655; 4 – Пр-650 [104].

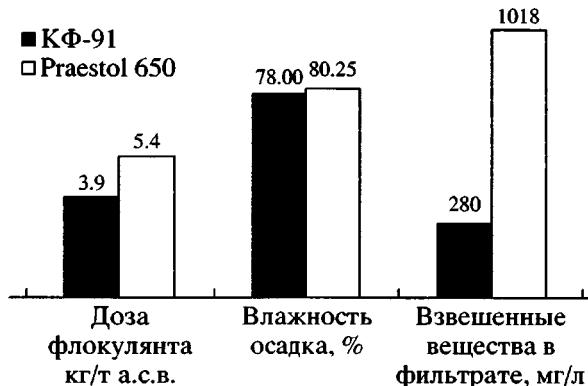


Рис. 4. Параметры обезвоживания осадка флокулянтами различной природы [106]. а.с.в. – абсолютно сухое вещество.

Как показали испытания (рис. 4), применение КФ-91 в процессе обезвоживания осадка на установках “Винкельпресс” и “Турбодрейн” по сравнению с флокулянтом Praestol 650 позволяет уменьшить дозировку флокулянта от 5 до 2–3 кг/т а.с.в., снизить влажность применяемого осадка на 2–7%, сократить содержание взвешенных веществ в фильтрате в 4–5 раз, повысить производительность фильтрационного оборудования на 60–70%.

Использование флокулянта КФ-91 на классическом фильтрационном оборудовании по обработке осадка на очистных сооружениях Подольска при дозировке 5 кг/т исключило необходимость применения хлорного железа (137.5 кг/т) и извести (1800 кг/т) [106].

Очистка сточных вод не является единственной областью применения КФ-91. Так, в производстве хлористого кальция из природного известняка возникает необходимость очистки водного раствора целевого продукта от взвешенных примесей. Подобранные условия флокуляции таких взвесей предоставили возможность высокопроизводительного фильтрования растворов [106]. В зависимости от исходного содержания примесей фильтрование может проводиться во взвешенном слое или на трикотажных материалах с переменной пористостью. Технологические мероприятия по введению флокулянта КФ-91 повысили выход хлористого кальция с 80 до 87–90% за счет более полного выделения, соответственно сократилось количество отходов, не находящих специального применения.

Флокулирующее действие опытно-промышленных образцов флокулянта КФ-91 при обработке природных и сточных вод различного происхождения рассмотрено в работе [107]. Авторами показано, что применение КФ-91 совместно с

коагулянтом оксихлоридом алюминия при обработке питьевой воды позволяет дополнительно снизить остаточное содержание органических примесей, а также ионов железа и алюминия. Сравнение эффективности действия ряда флокулянтов различной природы по параметрам очищенной воды показало, что КФ-91 проявляет высокую активность. Вода, обработанная флокулянтом КФ-91, характеризуется наименьшими значениями остаточного содержания взвешенных примесей и окисляемых (органических) веществ.

КФ-91 относится к экологически безопасным реагентам и может применяться не только для очистки сточных вод, но и для обработки питьевой воды. Данный флокулянт не проявляет также токсичности по отношению к стандартным тест-организмам “Дафния-магна” и водорослям “Сценедесмус” (выживаемость 97%) и может применяться для обработки активного ила [106]. КФ-91 имеет высокий коэффициент биологической диссимиляции (0.84) [107], представляющий собой отношение показателей химического и биологического потребления кислорода и характеризующий биодеградацию остаточного содержания органического флокулянта в водах. Высокое значение коэффициента биологической диссимиляции для флокулянта КФ-91 позволяет считать его наиболее мягким по отношению к экосистемам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования гомо- и сополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС позволил выявить широкие возможности синтеза полиэлектролитов, обладающих высокой ММ, различным распределением звеньев в макромолекулярной цепи и варьируемой плотностью заряда. Рассматриваемые процессы полимеризации характеризуются целым рядом особенностей, требующих дальнейшего исследования. Так, активация распада пероксидного инициатора мономером дает возможность инициирования полимеризации при относительно низких температурах, хотя механизм генерирования радикалов неизвестен. Интересным является предположение об участии первичных радикалов в реакции обрыва цепи, сделанное на основе кинетических данных. Это обстоятельство является причиной кинетических аномалий полимеризации и может быть использовано для регулирования процесса. Более детального анализа требует зависимость относительной реакционной способности сомономеров от их строения, в частности при сополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС с неионными мономерами. Результаты, полученные при исследовании свойств

водных растворов сополимеров 1,2-ДМ-5-ВПМС, указывают на реальную перспективу их широкого применения в качестве флокулянтов, что подтверждается промышленными испытаниями соответствующих образцов.

Дальнейшее развитие работ в области синтеза полиэлектролитов на основе винилпиридина и практического применения этих сополимеров авторы связывают прежде всего с решением таких вопросов, как механизм генерирования и дальнейших превращений первичных радикалов, влияние природы мономеров на их относительную реакционную способность при сополимеризации с 1,2-ДМ-5-ВПМС, закономерности взаимодействия полиэлектролитов различной природы с дисперсными системами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978.
2. Полиакриламид / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1992.
3. Леонова Л.Ф., Котов А.М., Зарубина М.Л., Якубович И.А. А.с. 395409 СССР // Б.И. 1973. № 35. С. 76.
4. Кабанов В.А., Топчиеv Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Химия, 1978.
5. Николаев А.Ф., Мейя Н.В., Ловягина Л.Д. А.с. 364631 СССР // Б.И. 1973. № 5. С. 78.
6. Пат. 4164612 США. 1978 // РЖХим. 1980. 7C177.
7. Пат. 3099636 США. 1963 // РЖХим. 1965. 7C177.
8. Котов А.М., Леонова Л.Ф., Новоселов М.А., Стазеева В.А. А. с. 1399306 СССР // Б.И. 1988. № 20. С. 106.
9. Найдис Ф.Б., Прокопов А.А., Молотков В.А., Панарин Е.Ф., Сюткин В.Н., Ерин Ю.А., Ерин Н.Ю. Пат. 2088593 РФ // Б.И. 1997. № 24. С. 323.
10. Найдис Ф.Б., Копейкин В.В., Молотков В.А., Хлебосолова Е.Н., Шишкина Г.В., Сантурян Ю.Г., Курлянкина Г.В., Панарин Е.Ф. Пат. 2106370 РФ // Б.И. 1998. № 7. С. 231.
11. Орлянский В.В., Родин В.А., Лисаченко И.Г., Навроцкий В.А., Ильин В.В., Самойлова Л.Н., Лисаченко Н.А., Киреева Н.Г., Орлянский М.В., Елькин В.П. Пат. № 2048479 РФ // Б.И. 1995. 32. С. 189.
12. Навроцкий В.А., Новаков И.А., Сигаева Н.Н., Володина В.П., Монаков Ю.Б., Навроцкий В.А. // Башкирский хим. журн. 1998. Т. 5. № 1. С. 16.
13. Зубакова Л.Б., Осокина М.П., Жовнировская А.Б., Дагмар Швабе // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 12. С. 96.
14. Сабиров Б.Т., Исмаилов И.И. // Органические комплексообразующие соединения. Ташкент: Фан, 1987. С. 3.
15. Чупрынина Н.С., Навроцкий А.В., Новаков И.А., Навроцкий В.А. Пат. 2146230 РФ // Б.И. 2000. № 7. С. 149.
16. Старовойтова Я.М., Навроцкий А.В., Новаков И.А., Орлянский В.В., Навроцкий В.А. Пат. 2152958 Россия // Б.И. 2000. № 20. С 316.
17. Старовойтова Я.М., Навроцкий А.В., Новаков И.А., Орлянский В.В., Навроцкий В.А. Пат. 2154072 Россия // Б.И. 2000. № 22. С 407.
18. Старовойтова Я.М., Навроцкий А.В., Новаков И.А., Орлянский В.В., Навроцкий В.А. Пат. 2152959 Россия // Б.И. 2000. № 20. С. 316.
19. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
20. Георгиева В.Р., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 2. С. 83.
21. Георгиева В.Р., Хачатурян О.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 162.
22. Бунэ Е.В., Шейнкер А.П., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1347.
23. Бунэ Е.В., Шейнкер А.П., Изюмников А.Л., Рогожкина Е.Д., Абкин А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 93.
24. Бунэ Е.В., Шейнкер А.П., Козлова Н.В., Якушина Т.А., Абкин А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 7. С. 509.
25. Бунэ Е.В., Шейнкер А.П., Козлова Н.В., Абкин А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1841.
26. Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Телешов Э.Н. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 530.
27. Аблякимов Э.И., Гавурина Р.К., Шакалова Н.К. // Реакционная способность органических соединений. Тарту: Изд-во Тартусского ун-та, 1967. Т. 4. В. 4. С. 838.
28. Мартыненко А.И., Рузиев Р., Нечаева А.В., Джалилов А.Т., Топчиеv Д.А., Кабанов В.А. // Узб. хим. журн. 1979. № 2. С. 59.
29. Fujimori K., Brown A.S., Costigan M.J., Graven I.E. // Polym. Bull. 1984. V. 12. № 4. P. 349.
30. Егоян Р.В., Галстян Л.М., Бейлерян Н.М. // Арм. хим. журн. 1979. Т. 32. № 7. С. 520.

31. Григорян В.В., Егоян Р.В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 566.
32. Сущенко Г.С., Аблякимов Э.И., Маркман А.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 12. С. 898.
33. Мартыненко А.И., Крапивин А.М., Зезин А.Б., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 580.
34. Чулпанов К.А., Рахматуллаев Х., Джалилов А.Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 9. С. 94.
35. Навроцкий А.В., Новаков И.А., Зауэр Е.А., Орлянский В.В., Навроцкий В.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 589.
36. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
37. Егоров В.В., Зубов В.П. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 12. С. 2076.
38. Егоров В.В., Зайцев С.Ю., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1587.
39. Батракова Е.В., Орлов Ю.Н., Егоров В.В., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 87.
40. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 636.
41. Топчиев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Тимофеева Л.М., Оттенгейм В.Д., Шашков А.С., Драбкина А.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1242.
42. Топчиев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Тимофеева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1129.
43. Самойлов В.М., Агапитов А.П., Навроцкий В.А., Мадорская Л.Я., Логинова Н.Н., Иванчев С.С. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 12. С. 2792.
44. Трубицына С.Н., Маргаритова М.Ф., Рузметова Х.К., Аскarov М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 11. С. 843.
45. Иванчев С.С., Павлюченко В.Н., Рожкова Д.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 4. С. 885.
46. Памедите В.В., Макушка Р.Ю., Баерас Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 130.
47. Туровский Н.А. // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 5/6. С. 67.
48. Туровский Н.А., Целинский С.Ю., Опейда И.А., Шапиро Ю.Е. // Теорет. и эксперим. химия. 1992. Т. 28. № 4. С. 321.
49. Shyluk W.P. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 5. P. 2191.
50. Кабанов В.А., Патрикеева Т.И., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 6. С. 1350.
51. Патрикеева Т.И., Нечаева Т.Е., Мустафаев М.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 332.
52. Кабанов В.А., Алиев К.В., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1618.
53. Каргин В.А., Кабанов В.А., Алиев К.В., Разводовский Е. Ф. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. № 3. С. 604.
54. Кабанов В.А. // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 2. С. 217.
55. Salamone J.B., Mahmud M.U., Watterson A.S., Olson A.P., Ellis I. J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 5. С. 1153.
56. Kato Tomoko, Kuwahara Minory // Кобунси ромбунсю. 1989. V. 46. № 9. С. 523.
57. Salcedo R., Cardoso J., Manero O., Monroy V.M., Escobar J.L.V., Rubio-Arroyo M.F. // Polymer. 1989. V. 30. № 9. С. 1747.
58. Vasishtha Rita, Srivastava Anil K. // J. Polym. Sci. A. 1990. V. 28. № 5. С. 1297.
59. Логинова Н.Н., Гавурина Р.К., Александрова М.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 9. С. 643.
60. Шибалович В.Г., Ефимова Д.Ю., Николаев А.Ф. // Пласт. массы. 2000. № 3. С. 25.
61. Ефимова Д.Ю., Шибалович В.Г., Николаев А.Ф. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 11. С. 1888.
62. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
63. Александрова Н.М., Игнатьева Ф.К., Киселев Т.А., Коновалова В.П., Лазарянц В.Э., Платонова Н.В. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 10. С. 2397.
64. Каприлова Г.В., Джалилов А.Т., Топчиев Д.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 10. С. 122.
65. Чулпанов К.А., Рахматуллаев Х., Джалилов А.Т. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 721.
66. Каприлова Г.В., Джалилов А.Т., Топчиев Д.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 569.
67. Максумова А.С., Рузиев Р., Джалилов А.Т., Топчиев Д.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 2. С. 78.
68. Набиев Г.Г., Каприлова Г.В., Джалилов А.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 12. С. 45.
69. Курлянкина В.И., Молотков В.А., Добродумов А.В., Эйзнер Ю.Е., Денисов В.М., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 1995. Т. 341. № 3. С. 358.
70. Калниньш К.К. Электронное возбуждение в химии. СПб.: ИВС РАН, 1998.

71. Георгиева В.Р., Зубов В.П., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1970. Т.190. № 5. С. 1128.
72. Эргашева Д.А., Максумова А.С., Джалилов А.Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 1. С. 116.
73. Ушакова В.Н., Панарин Е.Ф., Бондаренко С. Ю. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 2. С. 302.
74. Okada T., Ishigaki I., Suwa T., Machi S. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. № 7. P. 1713.
75. Черненкова Ю.П., Зильберман Е.Н., Шварева Г.Н., Красавина Л.Б. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 2. С. 378.
76. Черненкова Ю.П., Зильберман Е.Н., Шварева Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 119.
77. Ishigaki Isao, Fukuzaki Hironobu, Okada Toshimi, Okada Tochio, Okamoto Jiro, Machi Suco // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 5. P. 1585.
78. Salamone J.C., Watterson A.S., Olson A.P. // Int. Symp. Macromol. IUPAC Macro. Piza, 1980. V 2. С. 142.
79. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Зайцев С.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 741.
80. Зайцев С.Д., Князева Т.Е., Мясникова И.Б., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1271.
81. Бектуров Е.А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата : Наука, 1975.
82. Зарочинцева В.Д., Белоусов Ю.П. // Структура растворов и дисперсий: Свойства коллоидных систем и нефтяных растворов полимеров. Новосибирск: Ин-т химии нефти СО РАН, 1988. С. 94.
83. Чупрынина Н.С., Навроцкий А.В., Новаков И.А., Сигаева Н.Н., Широкова Е.А., Монаков Ю.Б. // Башкирский хим. журн. 1999. Т. 6. № 2/3. С. 67.
84. Чупрынина Н.С., Новаков И.А., Сигаева Н.Н., Широкова Е.А., Монаков Ю.Б., Навроцкий А.В. // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сб. науч. тр. Волгоград: Волгоградский гос. техн. ун-т, 1999. С. 119.
85. Орленева А.П., Королев Б.А., Литманович А.А., Захарова Ю.А., Касаикин В.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1179.
86. Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. М.: Недра, 1984.
87. Запольский А.Г., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение. Л.: Химия, 1987.
88. Баран А.А., Тесленко А.Я. Флокулянты в биотехнологии. Л.: Химия, 1990.
89. Панарин Е.Ф. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 629.
90. Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булидорова Г.В. Полиакриламидные флокулянты. Казань.: Казанский гос. техн. ун-т, 1998.
91. Онищенко А.В., Кузьмин А.А., Старостин В.Н., Мазитова В.А., Костичко А.В. // Химия и технология воды. 1996. Т. 18. № 4. С. 352.
92. Булидорова Г.В., Мягченков В.А. // Коллоид. журн. 1995. Т.57. № 6. С. 778.
93. Булидорова Г.В., Мягченков В.А. // Коллоид. журн. 1996. Т.58. № 1. С. 29.
94. Gregory J. // J. Colloid and Interface Sci. 1985. V. 105. № 2. P. 357.
95. Барань Ш., Грегори Д. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 1. С.13.
96. Проскурина В.Е., Мягченков В.А. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 10. С. 1704.
97. Куренков В.Ф., Чуриков Ф.И., Снигирев С.В. // Журн. прикл. химии, 1999. Т. 72. № 5. С. 828.
98. Куренков В.Ф., Шарапова З.Ф., Хайрулин М.Р. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 8. С. 1374.
99. Куренков В.Ф., Снигирев С.В., Дервоедова Е.А., Чуриков Ф.И. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 11. С. 1892.
100. Мягченков В.А., Проскурина В.Е., Булидорова Г.В. // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 2. С. 222.
101. Навроцкий А.В., Новаков И.А., Макеев С.М., Орлянский В.В., Козловцев В.А., Навроцкий В.А. // Химия и технология воды. 2000. № 2. С. 192.
102. Ivanauskas A., Muhle K., Domasch K. // Zur Modellierung des Flockungsprozesses. Leipzig: VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1985. S. 47.
103. Ivanauskas A., Muhle K., Domasch K. // Zur Modellierung des Flockungsprozesses. Leipzig: VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1985. S. 82.
104. Навроцкий А.В., Дрябина С.С., Малышева Ж.Н., Макеев С.М., Старовойтова Я.М., Новаков И.А. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 12. С. 1940.
105. Малышева Ж.Н., Дрябина С.С., Навроцкий А.В., Новаков И.А., Мягченков В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. № 2. С. 38.
106. Новаков И.А., Навроцкий А.В., Навроцкий В.А., Орлянский В.В., Козловцев В.А., Макеев С.М., Чупрынина Н.С., Старовойтова Я.М. // Наука – производству. 2000. № 1. С. 40.
107. Мещеряков С.В., Орлянский В.В., Мазлова Е.А., Навроцкий В.А. // Нефтяная и газовая пром-сть. 1996. № 5/6. С. 22.

Polymerization of 1,2-Dimethyl-5-vinylpyridinium Methyl Sulfate and the Properties of the Resultant Polyelectrolytes

I. A. Novakov and A. V. Navrotskii

*Volgograd State Technical University,
pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia*

Abstract—This review describes the principles of the synthesis of poly(1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methyl sulfate) and its copolymers characterized by the hydrolytic stability of the salt groups and a high flocculating activity. Methods for the preparation of polyelectrolytes, the reactivity of 1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methyl sulfate) in reactions of radical homo- and copolymerization, and the specifics of the physicochemical properties and the flocculating action of the polyelectrolytes are considered. Data on the properties of aqueous and water–salt solutions of poly(1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methyl sulfate) and its copolymers are summarized, and the specific features of the behavior of such polyelectrolytes in dilute and moderately concentrated solutions are discussed. Special attention is given to the flocculation of disperse systems by pyridinium polyelectrolytes receive. Prospects for practical applications of the polyelectrolytes in question in water treatment processes are analyzed.