

Высокомолекулярные соединения

Серия С

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2003, том 45, № 12, с. 2118–2136

УДК 541(64+515):547.313

АЛЛИЛОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2003 г. А. И. Воробьева, Ю. А. Прочухан, Ю. Б. Монаков

Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Обобщены литературные данные по исследованиям радикальной полимеризации аллиловых соединений. Особое внимание уделено гомо- и сополимеризации наиболее активного в радикальной полимеризации аллилового мономера – N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида. Обсуждаются возможности практического применения этого класса полимеров в различных областях техники, медицины, сельского хозяйства.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры на основе аллиловых соединений обладают рядом ценных свойств: хемо-, фото- и термостойкостью, устойчивостью к абразивному воздействию, высокой адгезией к различным материалам [1–3]. Армированные материалы на основе аллиловых смол характеризуются высокой механической прочностью при длительной работе в широком диапазоне температур и влажности. Даже незначительные добавки аллиловых соединений к другим мономерам способствуют получению полимеров, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами [2, 4].

Вместе с тем радикальная гомо- и сополимеризация большого числа аллиловых соединений изучена недостаточно полно. Это объясняется тем, что аллиловые соединения в результате легкости передачи цепи на мономер мало активны в реакциях радикальной полимеризации. Однако присутствие протонных и апротонных кислот при полимеризации аллиловых соединений снижает вероятность передачи цепи на мономер, при этом реакционная способность аллиловых соединений значительно повышается [5].

Более высокую активность в реакциях радикальной полимеризации проявляют четвертич-

ные соли диаллилдиалкиламмония [6, 7]. В этом случае под влиянием положительно заряженного атома азота, сопряженного с α -CH₂-группами мономера, происходит подавление передачи цепи на мономер. Наибольший интерес из данного класса соединений представляет легко доступный N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид. Гомополимеризация его хорошо изучена [8–10]; в последние годы большое внимание ученых уделяется сополимеризации этого мономера.

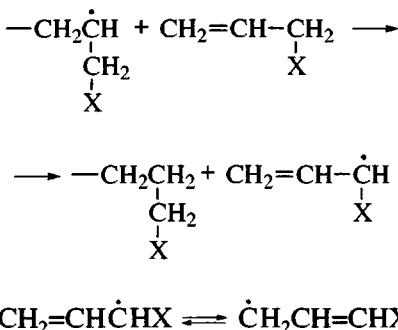
Настоящая работа посвящена обобщению основных результатов исследований в данной области. Приведены результаты по практическому применению этого класса полимеров.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В отличие от мономеров винилового ряда, обычно легко полимеризующихся под действием радикальных инициаторов до высокомолекулярных соединений, моноаллиловые мономеры общей формулы CH₂=CH-CH₂-X полимеризуются по радикальному механизму с очень низкими скоростями с образованием олигомерных продуктов [1, 5, 11]. Указанные различия в поведении виниловых и аллиловых мономеров объясняются при-

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

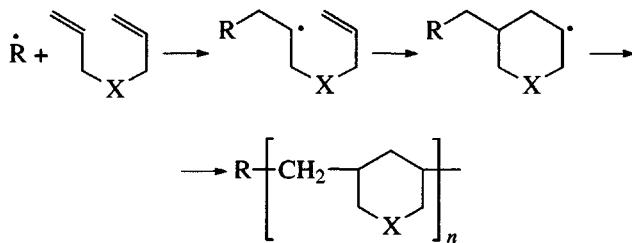
существием в молекулах последних CH_2 -групп в α -положении к двойной связи. При атаке аллилового мономера активным радикалом наряду с присоединением по двойной связи происходит отрыв атома водорода от $\alpha\text{-CH}_2$ -группы, что приводит к гибели исходного активного радикала и к образованию стабилизированного внутренним напряжением малоактивного аллильного радикала



Аллильные радикалы с высокой скоростью присоединяются к малоактивной двойной связи аллилового мономера при температурах выше 573–673 К под давлением 5–20 кбар [5, 12, 13], а также под действием γ -облучения. При обычных для радикальной полимеризации условиях основная доля радикалов расходуется путем рекомбинации и вероятность продолжения кинетической цепи мала. Таким образом, отрыв α -водорода растущим радикалом при полимеризации аллиловых соединений означает гибель как материальной, так и кинетической цепи (деградационная передача цепи).

Наряду с деградационной передачей цепи существует эффективная передача, после которой сохраняется возможность продолжения цепной реакции. В частности, для аллилхлорида и аллилхлорацетата эффективная передача цепи составляет 65–86% от числа всех актов передачи, в то время как для аллилацетата – 24%, что объясняется большей реакционной способностью галогенсодержащих аллиловых радикалов по сравнению с аллилацетатным.

Полимеризация аллиловых мономеров, содержащих две аллильные группы, протекает с образованием циклических полимеров, например [12, 14]



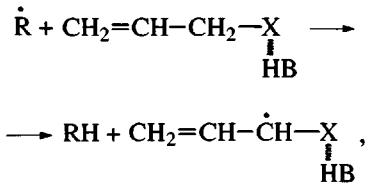
Активность аллиловых соединений в значительной мере зависит от природы заместителя при аллильной группе. Так, попытки получить полимеры из диаллиламина или диаллилалкиламинов с помощью радикальных инициаторов оказались безуспешными [7]. Но введение в диаллиламины заместителей, содержащих электроноакцепторные группы, непосредственно связанные с атомом азота, повышает активность указанных мономеров в радикальной полимеризации. Авторы работы [7] объясняют это тем, что под воздействием электроноакцепторных заместителей происходит смещение π -электронной плотности, которое вызывает активацию аллильной связи. Для заместителей N,N-диаллиламинов ими был получен следующий ряд активностей: $\text{ClCH}_2\text{CO} > \text{CH}_3\text{CO} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$.

Однако в работе [15] показано, что увеличение электроотрицательности N-ацильной группы в ряду N-ацилзамещенных аллиламинов упрочняет $\alpha\text{-CH}_2$ -связь, что выражается в снижении констант скорости реакции передачи цепи полимерными радикалами на соответствующие N-ацилзамещенные по мере увеличения электроноакцепторных свойств ацильной группы. Квантовохимическими расчетами установлено, что электронная плотность на атоме азота при этом уменьшается, в то время как на двойной связи она остается неизменной. Таким образом, исследования показали, что различие в скоростях полимеризации аллиловых мономеров в основном определяется различными значениями констант скорости деградационной передачи цепи, обусловленными природой заместителя.

В частности, если аллиламин используется в протонированной форме (гидрохлорид аллиламина), то активность его в реакциях радикальной полимеризации значительно возрастает, в том числе и при сополимеризации с другими мономерами. Авторам [16] удалось получить сополимеры гидрохлорида аллиламина с N-винилпирролидоном с высоким выходом (62–98%) и $M = (2.3\text{--}3.0) \times 10^4$.

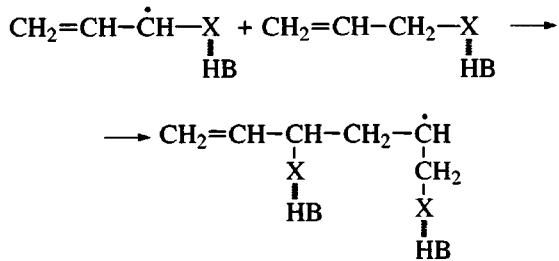
Заметное влияние на активность аллиловых соединений в реакциях радикальной полимеризации оказывает также среда. Фундаментальными исследованиями в этом направлении [5, 17–22] установлено, что, используя комплексообразователи (протонные и аprotонные кислоты), можно значительно увеличить вероятность продолжения цепи при полимеризации аллиловых мономеров. В работах [5, 17] отмечается, что влияние протонных кислот сводится к двум факторам. Первый – изменение поляризующего действия функциональной группы в результате протони-

рования или образования водородной связи кислоты с мономером. В данном случае взаимодействие мономера с кислотой эквивалентно введению в мономер заместителя с более сильно выраженным электроноакцепторными свойствами. При этом происходит упрочнение СН-связи в метиленовой группе мономера, что приводит к снижению константы скорости реакции передачи цепи на мономер



где НВ – кислота.

Второй фактор – увеличение вероятности присоединения связанного с кислотой аллильного радикала к двойной связи мономера, при этом возрастает доля эффективной передачи цепи на мономер по схеме



Апротонные кислоты – кислоты Льюиса также значительно повышают скорость полимеризации аллиловых мономеров. Однако механизм полимеризации имеет ряд особенностей по сравнению с механизмом реакции в присутствии протонных кислот. Существенное отличие состоит в том, что комплексообразование мономеров и радикалов роста с кислотами Льюиса влияет на константу скорости реакции роста цепи.

Таким образом, механизмы действия протонных и апротонных кислот различаются. В первом случае важную роль играет изменение подвижности "аллилового" водорода в мономере в результате усиления индуктивных эффектов при образовании Н-комплекса функциональных групп мономера. Во втором случае изменение передачи цепи на мономер обусловлено координацией мономера и растущего радикала молекулой кислоты Льюиса. Но при использовании обоих типов комплексообразователей происходит превращение деградационной передачи цепи в эффективную. В частности, полимеризацией аллилового спирта в присутствии комплекс-

сообразователей (CaCl_2 , ZnCl_2 , LiCl) или неорганических кислот (H_3PO_4 , HCl) получен поли-аллиловый спирт с $\bar{P}_n = 10^3$.

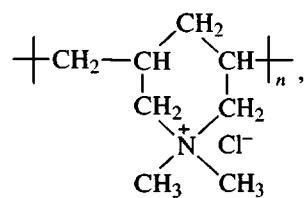
Характер участия аллиловых мономеров в реакции сополимеризации определяется их малой активностью по сравнению с большинством виниловых мономеров. Анализ данных об относительных активностях мономеров при сополимеризации показывает, что в большинстве случаев константы сополимеризации аллиловых мономеров либо равны нулю, либо существенно меньше констант, характерных для виниловых мономеров [1, 23, 24].

Однако аллиловые мономеры, в частности дигидропираны, проявляют значительно более высокую активность в реакциях радикальной сополимеризации, если они протонированы или являются солями четвертичного аммония. В этой связи особый интерес представляет N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (МААХ). Этот мономер доступен, и полимеры на его основе обладают рядом ценных свойств.

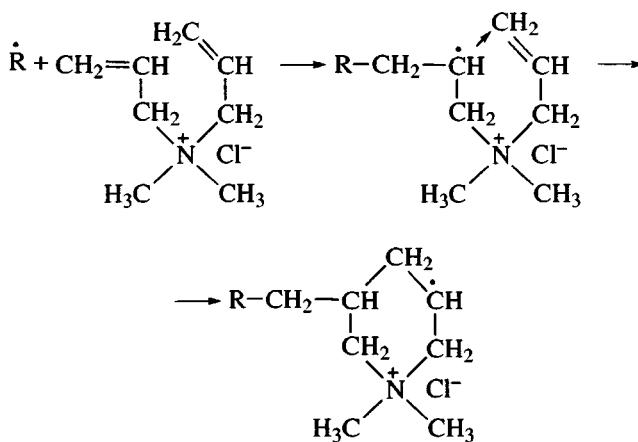
ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА

Впервые о полимеризации МААХ в присутствии инициатора радикального типа в водном растворе сообщил Butler [6]. Отсутствие двойных связей в макромолекулах полидиметилдиаллиламмоний хлорида он объяснил внутримолекулярной циклизацией в процессе полимеризации с образованием макромолекул из регулярно чередующихся шестичленных пиперидиновых структур. Полимеризация диалкилдиаллиламмоний галогенидов до высокомолекулярных полимеров протекает в результате подавления передачи цепи α -CH₂-группами мономера, сопряженными с положительно заряженным атомом азота.

В ранних работах [6, 7] поли-*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлориду (ПМААХ) приписывали структуру звена

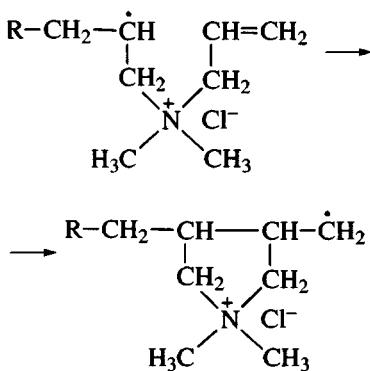


получающуюся в результате чередования элементарных актов меж- и внутримолекулярного роста цепи по схеме



Такой механизм полимеризации МААХ был легко объясним, поскольку образующийся по данной схеме радикал является стабильным.

Однако в дальнейшем методом ЯМР ^{13}C было установлено [8], что при полимеризации МААХ на самом деле в акте внутримолекулярного роста цепи формируются пятичленные циклические пирролидиневые структуры



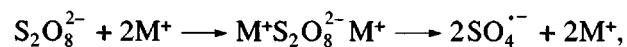
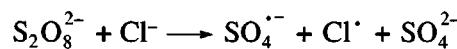
Исследования строения целого ряда полимеров dialkylidialliammonium halogenides, проведенные В. Ягером [9], В.А. Кабановым и Д.А. Топчиевым [10], показали, что во всех случаях, независимо от природы алкильного заместителя и противиона у атома азота, а также от способа инициирования и концентрации мономеров, макромолекулы содержат практически только пятичленные циклические фрагменты в циклонейных цепях. Полученные данные свидетельствуют о том, что элементарный акт образования пятичленных структур стерически более выгоден.

Изучение кинетики полимеризации МААХ показало [25–39], что особенности этого процес-

са не укладываются в рамки классического описания “обычных” радикальных реакций.

Изучая кинетику циклополимеризации МААХ в водном растворе, используя персульфат аммония в качестве инициатора, Ягер с сотрудниками обнаружили, что общая скорость процесса имеет порядок реакции по инициатору, равный 0.8, и по мономеру – 2.9 [28]. Возрастание $k_p k_o^{-0.5}$ (k_p и k_o – константы скорости реакций роста и обрыва цепи соответственно) с увеличением концентрации мономера объясняны повышением k_p за счет уменьшения электростатического отталкивания между растущим катионным радикалом и мономером с увеличением ионной силы раствора при постоянстве k_o [29]. Так как вязкость водных растворов МААХ с возрастанием концентрации мономеров (до 4 моль/л) повышается незначительно, авторы заключили, что k_o остается постоянной в области исследуемых концентраций.

Дальнейшие исследования показали значительное влияние реакции инициирования, в частности природы инициатора, на общую скорость процесса [30, 32]. Авторы [30] отмечают, что инициирование ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ характеризуется следующими особенностями: образованием первичных радикалов в результате окислительно-восстановительной реакции с хлорид-ионами и взаимодействием с мономерным катионом:



а также дополнительным обрывом атомами хлора и экспериментальной константой передачи цепи, которая включает передачу на мономер и обрыв радикалами хлора. Выражение для общей скорости реакции имеет вид

$$v = \left[\frac{k_i k_p}{k_o} \right]^{0.5} [\text{M}]^2 [\text{M}^+]^{0.5} [\text{Cl}^-]^{0.5} [\text{I}]^{0.75} - A_{\text{Cl}}$$

Здесь $[\text{M}]$, $[\text{M}^+]$, $[\text{Cl}^-]$ – концентрации мономера, мономерного катиона, ионов хлора соответственно; k_i – константа скорости инициирования; $([\text{M}^+] = [\text{Cl}^-])$ – полимеризация мономера без добавления ионов хлора),

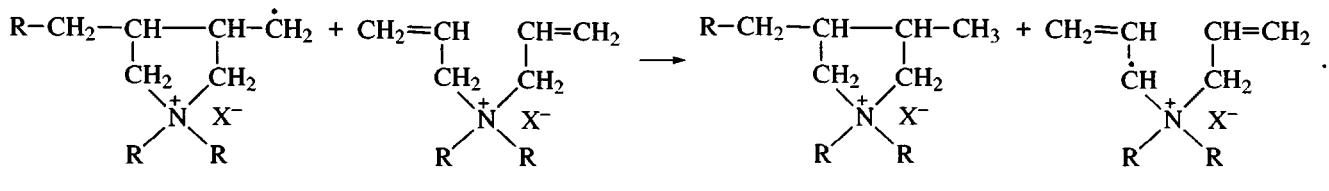
$$A_{\text{Cl}} = \frac{k' k_p}{2 k_o} [\text{M}]^2 [\text{Cl}^\cdot],$$

где k' – константа скорости перекрестного обрыва растущего радикала атомом хлора, учитывает дополнительный обрыв цепи радикалами хлора.

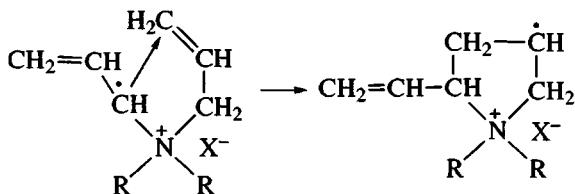
В цикле работ по полимеризации мономеров ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов показано, что полимеризация МААХ в широком интервале концентраций мономеров характеризуется порядком по инициатору равным

0.5, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей и отсутствии существенного вклада деградационной передачи цепи на мономер [29, 33, 34].

Для выяснения возможной причины отсутствия деградационной передачи цепи на мономер авторы [35–37] рассмотрели схему элементарного акта передачи цепи



Образующиеся аллильные радикалы более стабильны, чем радикалы роста цепи, вследствие делокализации электрона на сопряженной двойной связи. Однако считается [33], что в данном случае происходит внутримолекулярная регенерация цепей путем присоединения мономолекулярного радикала к имеющейся в нем самом второй двойной связи



По мнению авторов работ [35–37], такой акт внутримолекулярного продолжения цепи стерически выгоден, и низкая активность аллильных радикалов ему не должна препятствовать. При изучении строения полимеров МААХ методом спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C были получены данные, подтверждающие схему внутримолекулярного роста цепи. В спектрах ПМААХ наблюдаются сигналы малой интенсивности концевых двойных связей и концевых метильных групп, образующихся в результате актов частичной передачи цепи на мономер [35, 36].

Было обнаружено, что реакция полимеризации характеризуется переменным порядком по мономеру, превышающим первый, что также свидетельствует о практическом отсутствии деградационной передачи цепи на мономер [26, 32]. Для выяснения причин нелинейного возрастания начальной скорости полимеризации при увеличе-

нии концентрации мономера оценен вклад скоростей отдельных элементарных стадий в изменение общей скорости полимеризации. Методом ингибиции показано, что скорость инициирования практически не изменяется в исследованном интервале концентраций мономера (до 5 моль/л) и, следовательно, нелинейное увеличение скорости полимеризации происходит в результате возрастания отношения элементарных констант скорости роста и обрыва цепей ($k_p k_o^{-0.5}$).

Детальные исследования показали, что изменение pH и ионной силы растворов заметно не влияет на начальную скорость полимеризации МААХ [32, 33, 36, 38]. Выяснено также, что при полимеризации МААХ увеличение исходной концентрации мономера практически не меняет величину константы скорости передачи цепи на мономер. Поэтому было высказано предположение, что нелинейное повышение начальной скорости полимеризации при увеличении исходной концентрации мономера обусловлено падением константы скорости бимолекулярного обрыва цепей k_o и связано с увеличением относительной вязкости реакционной системы.

Экспериментальные данные по зависимости начальной скорости в полимеризации МААХ от исходной концентрации мономера авторы [33, 36, 38] представили в координатах соотношения $v \sim v_i^{0.5} \eta^{0.5} [M]$, где v_i – скорость инициирования, η – относительная вязкость. Оказалось, что при учете вязкостного фактора реакция на самом де-

ле характеризуется первым порядком по мономеру во всем исследуемом интервале концентраций.

Японские ученые изучали кинетику полимеризации МААХ методом ЯМР в присутствии дигидрохлорида 2,2'-азо-бис-(2-метилпропандиамина) в качестве инициатора [39]. Порядок реакции по инициатору имел значение 0.64, по мономеру – 1.7. Полученные результаты интерпретировались с позиций электростатических взаимодействий между положительными растущим радикалом и мономером, что согласуется с выводами В. Ягера [30].

Из приведенных данных видно, что к настоящему времени нет единой точки зрения о причинах, вызывающих нелинейное возрастание скорости реакции полимеризации МААХ от концентрации мономера. Это свидетельствует о сложности механизма протекания реакции.

Авторами работы [33] проведено кинетическое исследование полимеризации МААХ в водных растворах с концентрацией мономера 2–5 моль/л. В концентрированных растворах в условиях малых конверсий мономера были обнаружены те же кинетические закономерности, что наблюдаются в разбавленных растворах, в частности, порядок реакции по инициатору, равный 0.5, и отсутствие деградационной передачи цепи на мономер. Кинетические кривые, полученные при глубоких конверсиях [40, 41], имели S-образный вид, что свойственно для реакций полимеризации, протекающих с гель-эффектом. В отличие от других известных систем, полимеризующихся с гель-эффектом, в случае полимеризации МААХ в водных растворах линейный участок кинетической кривой, предшествующий началу автоускорения, очень небольшой. Объяснение этого явления, по мнению авторов [40, 41], заключается в необычно высоких значениях относительной вязкости по сравнению с растворами других известных мономеров при тех же концентрациях. Начало автоускорения соответствует определенным значениям концентрации образовавшегося полимера и обусловлено появлением флуктуационной сетки зацепления полимера в реакционном растворе.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА

Большой научный и практический интерес представляют сополимеры МААХ с мономе-

Таблица 1. Значения эффективных констант сополимеризации r_1 и r_2 МААХ (M_1) и акриламида (M_2) [42]

Суммарная концентрация мономеров, моль/л	Содержание МААХ в исходной смеси мономеров, мол. %	r_1	r_2
4	94–57	0.11	5.69
	90–50	0.11	5.95
	72–20	0.22	7.14
	42–20	0.24	7.31
3	89–50	0.05	6.06
	89–11	0.074	6.62
	50–11	0.174	6.87

ми, содержащими различные функциональные группы. К настоящему времени изучена сополимеризация МААХ с акриламидом [42–48], акриловой [49, 50] и малеиновой [51] кислотами, N-винилпирролидоном [52, 53] и двуокисью серы [54–56].

Анализ имеющихся данных показал, что сополимеризация с участием МААХ характеризуется специфическими особенностями. Так, необычные результаты получены при исследовании сополимеризации МААХ с акриламидом [42].

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что состав образующихся сополимеров зависит не только от соотношения сомономеров в исходной смеси, но и от их общей концентрации. Кроме того, с уменьшением содержания МААХ в мономерной смеси происходит возрастание значений относительных активностей сомономеров, а повышение общей концентрации приводит к росту только r_1 , а r_2 остается практически неизменной. Такое изменение активности мономеров авторы работы [42] объясняют электростатическими взаимодействиями. При постоянной суммарной концентрации обоих мономеров снижение концентрации МААХ способствует образованию сополимеров с более низкой плотностью заряда и, следовательно, снижению электростатического отталкивания между концом катионной цепи и катионом МААХ. Поэтому, чем ниже значение концентрации МААХ, тем выше r_1 .

Повышение общей концентрации в исходном растворе мономеров при равном мольном соотношении приводит главным образом к росту k_{11} за счет образования ассоциатов катионного мономера и ионных пар, что влечет за собой снижение электростатического отталкивания между катионным

Таблица 2. Значения эффективных констант сополимеризации МААХ (M_1) с акриламидом (M_2)

<i>T</i> , К	Концентрация мономеров, моль/л	Мольная доля МААХ в исходной смеси	<i>r</i> ₁	<i>r</i> ₂	Литература
323	0.5	0.3–0.7	0.06 ± 0.03	6.4 ± 0.4	[47]
313	1.5	0.1–0.9	0.58	6.7	[45]
308	3.0	0.11–0.89	0.074	6.62	[44]
308	4.0	0.28–0.72	0.22	7.14	[44]
320	5.7	0.2–0.8	0.049	7.54	[48]

радикалом растущей цепи и катионом мономера. По этой причине считают [42], что происходит рост r_1 при практически постоянных значениях r_2 .

В работе [43] опубликованы результаты исследования сополимеризации акриламида и ряда катионных мономеров, в том числе МААХ. Полимеризация проводилась при pH 6.1, общая концентрация сомономеров составляла 1.5 моль/л. Были получены зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров. Эффективные константы сополимеризации МААХ (M_1) с акриламидом (M_2), рассчитанные методом Файнемана–Росса, равны 0.58 и 6.7 соответственно. Такое отличие в значениях r_1 в работах [42, 43], вероятно, можно объяснить влиянием pH среды.

Японские исследователи изучили сополимеризацию МААХ с акриламидом при общей концентрации мономеров 2 моль/л [44]. Эффективные константы сополимеризации МААХ (M_1) и акриламида (M_2) равны 0.12 и 6.2 соответственно. Авторы работы [44] отмечают, что полученные результаты вполне согласуются с результатами работы [42]. Однако, по их мнению, полученные данные нельзя рассматривать с позиции электростатических взаимодействий и ассоциаций катионного мономера, так как общая концентрация мономеров, используемая ими, была намного ниже, чем в работе [42].

Обнаружено, что при мольном соотношении мономеров $M_1 : M_2 = 20 : 80$ наблюдается гелеобразование полимера. Авторы работы [44] считают, что в результате передачи цепи на диаллиловый мономер происходит рост новой цепи, при котором одна двойная связь оказывается на конце растущей цепи. Следовательно, процесс спшивания может произойти в результате непосредственного присоединения мономера к двойной углерод–углеродной связи. Предложенная схема предполагает низкую плотность спшивок, что и было подтверждено экспериментально.

В работе [45] также представлены результаты исследований сополимеризации МААХ и акриламида. Предложен новый метод определения состава сополимера – метод жидкостной хроматографии высокого давления. Отмечена высокая точность и быстрота определения состава сополимеров. Полученные значения относительных активностей рассматривались в сравнении с результатами, известными ранее [42] для данной системы (табл. 2).

Анализ опубликованных данных свидетельствует о том, что условия проведения сополимеризации МААХ с акриламидом обычно различны. Процессы можно проводить в водной среде или в эмульсии [46]. В качестве инициаторов в основном используются персульфаты, есть данные [47] о применении редокс-инициаторов.

Учитывая, что сополимеризация МААХ с акриламидом сопровождается процессом гелеобразования, для его предотвращения в систему добавляют переносчик цепи; таким способом были получены высокомолекулярные растворимые полимеры [48].

Исследована сополимеризация МААХ с акриловой (АК) [49, 50] и малеиновой (МК) [51] кислотами. Получаемые водорастворимые сополимеры, содержащие в своих макромолекулах как катионные, так и анионные группы, обладают амфотерными свойствами и являются одним из наиболее интересных и перспективных классов полимеров.

Д.А. Топчиевым с сотрудниками проведены кинетические исследования сополимеризации МААХ с АК на начальных степенях превращения в широком интервале соотношений мономеров и значений pH среды [49]. Из табл. 3 видно, что увеличение доли АК в исходной смеси мономеров приводит к повышению скорости сополимеризации во всем интервале значений pH среды. В кислых и щелочных средах указанное изменение

ние скорости реакции более выражено, чем в нейтральной среде, где рост скорости реакции с увеличением доли АК в исходной смеси незначителен. Полученные результаты хорошо согласуются с данными по влиянию pH среды на скорость гомополимеризации АК, которые объяснены авторами с позиций механизма ионных пар при полимеризации ионизующихся мономеров [57].

Уменьшение скорости сополимеризации МААХ с АК в нейтральной области авторы работы [49] объясняют снижением локальной концентрации акрилат-ионов свободной АК вблизи растущих макрорадикалов по сравнению с их концентрацией в остальном объеме реакционной среды из-за сильной гидратации ионизированных карбоксильных групп АК. В щелочной области в ионизованном состоянии находятся карбоксильные группы как мономерной АК, так и звеньев АК в сополимере. В этом случае должны проявляться силы электростатического отталкивания одноименно заряженных функциональных групп АК, что могло бы привести к еще большему снижению скорости сополимеризации. Однако на деле наблюдается обратное – скорость сополимеризации с ростом pH увеличивается. Это объяснимо с позиций теории ионных пар: ионизованные карбоксильные группы сополимера с низкомолекулярными противоионами (катионами натрия и четвертичного аммония) образуют ионные пары, что способствует уменьшению электростатического отталкивания и соответственно повышению скорости сополимеризации.

Установлено, что акриловая кислота (M_2) является более активным сомономером при сополимеризации с МААХ (M_1), поскольку полученные полимерные продукты обогащены ею во всем интервале соотношений мономеров. Константы сополимеризации мономеров r_1 и r_2 , определенные в условиях, когда АК недиссоциирована (pH 2), рассчитаны методом Файнемана–Росса и равны 0.22 ± 0.13 и 3.44 ± 0.17 .

В работе [50] изучено влияние температуры, концентрации инициатора, pH и ионной силы раствора на радикальную сополимеризацию МААХ и АК в водной среде при высоких степенях превращения. Повышение температуры от 313 до 343 К и концентрации инициатора (персульфата аммония) от 5×10^{-3} до 25×10^{-3} моль/л приводят к увеличению скорости сополимеризации. Рост концентрации АК в исходной смеси от 10 до 30 мол. % также приводит к ускорению процесса. В отличие от результатов, полученных в работе [49] (сополимеризация на низких степенях пре-

Таблица 3. Значения начальных скоростей сополимеризации МААХ с АК в кислой, нейтральной и щелочной средах при суммарной исходной концентрации мономеров 3 моль/л [49]

Мольная доля АК в исходной смеси	Скорость сополимеризации $v \times 10^4$, моль/л с		
	pH 2	pH 6	pH 9
1.0	1.05	1.40	1.56
0.1	1.52	2.16	3.20
0.3	3.41	2.25	3.94
0.7	6.51	2.45	5.44

вращения), при проведении сополимеризации до глубоких степеней превращения найдено, что увеличение pH от 2 до 6 вызывает повышение скорости процесса, дальнейший рост pH (до 9) несколько снижает скорость реакции. Высказано предположение, что изменение скорости сополимеризации с изменением pH в данном случае может быть объяснено ионизацией карбоксильных групп АК и электростатическими взаимодействиями растущих радикалов и мономеров.

Известно, что МК не образуют гомополимеров из-за стерических затруднений. Однако, как показали исследования [51], она вступает в реакцию сополимеризации с МААХ в присутствии радикальных инициаторов (персульфат калия). При этом образуются сополимеры со статистическим распределением мономерных звеньев в полимерной цепи. Значения относительных активностей МААХ (M_1) и МК (M_2), рассчитанные методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша, совпадают и составляют $r_1 = 0.44 \pm 0.01$ и $r_2 = 0.09 \pm 0.01$ (H_2O ; [персульфат калия] = 1.1×10^{-2} моль/л; 363 К).

В этом случае в отличие от рассмотренных ранее систем более активным сомономером является МААХ.

Величина произведения $r_1 r_2 = 0.04$, близкая к нулю, свидетельствует о значительной тенденции сомономерных звеньев к чередованию. В области 37 мол. % МК существует “азеотропная” точка, в которой состав сополимера соответствует составу исходной мономерной смеси.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации МААХ с МК в области малых конверсий показало, что с увеличением содержания МК в исходной смеси от 20 до 80 мол. %, скорость реакции снижается от 9×10^{-4} до 2.2×10^{-4} моль/л с.

В результате кинетических исследований установлено, что наблюдается обычный для ради-

Таблица 4. Величины химических сдвигов ЯМР ^{13}C и мультиплетность сигналов сополимера МААХ с МК

Структура	Значения хим. сдвигов δ (м.д.) для атомов					
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅ , C ₆	C ₇ , C ₈
	72.52 т	39.99 д	30.70 т	56.93 57.07 к	48.97 д	176.77 с

Примечание. т – триплет, д – дублет, к – квартет, с – синглет.

кальной полимеризации порядок реакции по инициатору, равный 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей. При определении порядка реакции по сомономерам (при их эквимольном соотношении в исходной смеси) обнаружено, что первый порядок реакции имеет место лишь в области концентраций мономеров, не превышающих 3.4 моль/л. При дальнейшем увеличении суммарной концентрации мономеров (до 5 моль/л), порядок реакции возрастает до 2.7, что, вероятно, объясняется влиянием вязкости системы даже на начальных стадиях превращения. Общая энергия активации сополимеризации равна 62.7 ± 1 кДж/моль.

Исследование структуры синтезированных сополимеров проводили методом ЯМР ^{13}C . Анализ полученных (табл. 4) и расчетных значений химических сдвигов и их мультиплетности свидетельствует о том, что сополимеризация МААХ с МК (как и его гомополимеризация и сополимеризация с акриламидом [42] и АК [49]) протекает с образованием пятичлененных структур.

Значения характеристической вязкости растворов сополимеров зависят от соотношения сомономерных звеньев в полимерной цепи. С увеличением мольной доли МК в сополимере от 0.27 до 0.49 значение $[\eta]$ уменьшается от 0.13 до 0.04 дл/г (298 К; 0.5 N раствор NaCl). Значение M_w сополимера МААХ–МК (состава 0.66 : 0.34), определенное методом седиментации, составляет $(40 \pm 8) \times 10^3$.

Детально изучены кинетические особенности, механизм радикальной сополимеризации МААХ с N-винилпирролидоном (ВП), а также структура и свойства полученных сополимеров [52, 53]. Для всех исходных составов сомономеров соблюдаются обычные для радикальной полимеризации

закономерности: первый порядок реакции по сомономерам и порядок реакции по инициатору, равный 0.5. Обнаружено значительное снижение начальной скорости сополимеризации с повышением содержания МААХ в исходной мономерной смеси и уменьшение значений характеристической вязкости с увеличением количества звеньев МААХ в цепи. В результате детальных кинетических исследований установлено, что основной причиной наблюдаемого падения скорости сополимеризации является изменение эффективной константы бимолекулярного обрыва цепей.

Для установления механизма реакции бимолекулярного обрыва цепей рассмотрены две модели: химически контролируемого и диффузионно контролируемого обрыва. Согласно первой модели, скорость реакции обрыва определяется химической природой концевых звеньев растущих радикалов. В основе модели диффузионно контролируемого обрыва лежит допущение, что скорость реакции бимолекулярного обрыва цепей контролируется в основном сегментальной диффузией реакционных концов цепи. Из сравнения теоретических зависимостей, рассчитанных по указанным моделям, и экспериментальной зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси авторами было заключено, что применение модели диффузионно контролируемого обрыва для описания кинетики сополимеризации исследуемой системы является оправданным и дает удовлетворительные результаты. Так, на основе второй модели рассчитаны значения k_o в зависимости от состава исходной мономерной смеси и показано, что с ростом содержания МААХ до ~70 мол. % значительно увеличивается k_o и соответственно уменьшается $[\eta]$. Наблюданное же повышение значений $[\eta]$ для со-

полимеров, содержащих более 80 мол. % звеньев МААХ, как предполагают авторы [53], обусловлено возрастанием вклада скорости инициирования в исследуемом интервале составов мономерной смеси.

Изучение зависимостей состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси (определенных с помощью нескольких независимых методов: элементный анализ, ПМР-, ИК-спектроскопия, ГЖХ) свидетельствует о том, что во всем интервале соотношений и суммарных концентраций сомономеров в водных и спиртовых растворах состав образующихся сополимеров всегда отвечает составу исходной мономерной смеси, следовательно, эффективные константы сополимеризации равны между собой и равны единице. Показано, что то же характерно для рассмотренной пары сомономеров и при глубоких степенях превращения. Для выяснения причин "азеотропности" системы МААХ–ВП авторами были количественно оценены активности мономеров и радикалов, участвующих в реакции. С использованием квантовохимических методов установлено, что в водных средах все четыре константы скорости роста цепи при сополимеризации МААХ и ВП близки. Из сравнения экспериментальных значений констант скорости роста при гомополимеризации МААХ и ВП видно, что они практически совпадают. Изучение влияния стерического фактора при сополимеризации данной системы подтвердило важность структурного соответствия концевых звеньев макрорадикалов растущих цепей сополимера, имеющих в том и другом случае пятивалентную структуру, для реализации "азеотропности" сополимеризации.

Исследование структуры синтезированных сополимеров методом ЯМР ^{13}C показало, что в сополимерах сохраняется соотношение мономерных звеньев, соответствующее составу исходной мономерной смеси. Было также установлено, что синтезированные сополимеры имеют сложную структуру, состоящую из участков чередующихся звеньев сомономеров и блоков гомополимеров, причем блоки гомополимеров образуются независимо от соотношения мономеров в исходной смеси [53].

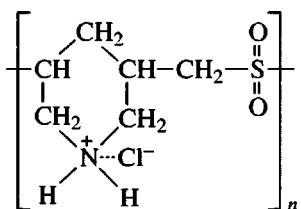
Таким образом, обобщение экспериментальных результатов и теоретических расчетов позволило установить [53], что сополимеризацион-

ная система МААХ–ВП в исследованных условиях относится к редко встречающемуся типу "азеотропной" сополимеризации.

Одной из возможностей эффективного вовлечения в полимеризацию аллиловых мономеров является их чередующаяся сополимеризация с мономерами-акцепторами [5]. Число мономеров, обладающих высокими электроно-акцепторными свойствами, невелико. К ним относятся в первую очередь диоксид серы, малеиновый ангидрид и производные малеиновой и фумаровой кислот.

Японскими учеными были впервые проведены исследования по сополимеризации диаллиламина-гидрохлорида (ДАА · HCl) и МААХ с SO_2 [54]. При попытке сополимеризовать "свободный" диаллиламин удалось получить лишь очень малое количество полимера. Сополимеризацию ДАА · HCl с SO_2 проводили при различных температурах (253–333 К) в ДМСО, ДМФА и метаноле с использованием радикальных инициаторов (персульфат аммония, ДАК, *трет*-бутилгидропероксид). Показано, что сополимеризация в ДМСО в присутствии персульфата аммония при температуре ниже 283 К не происходит. Сополимеризация в метаноле с *трет*-бутилгидропероксидом протекает при температурах 253–303 К.

Путем элементного анализа показано, что мономеры входят в сополимер в эквимольных соотношениях независимо от состава исходной смеси. Отсутствие сигналов аллильной двойной связи в ИК-спектрах сополимеров и растворимость сополимеров дают основание предположить [54], что сополимеризация протекает через внутримолекулярную циклизацию, сопровождающуюся образованием пиперидинового кольца. Исходя из этого, сополимеру была присказана структура



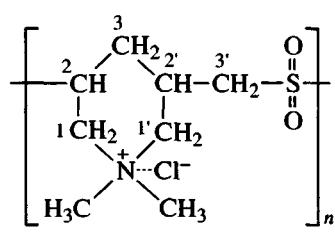
В работе [55] приведены результаты исследований сополимеризации МААХ с SO_2 . Реакцию проводили при 303–323 К в ДМСО, метаноле и

ацетоне, используя радикальные инициаторы (персульфат аммония, ДАК, *трем*-бутилгидропероксид, дилауроилпероксид). Увеличение количества инициатора в ацетоне позволяет существенно повысить выход сополимера. При этом, однако, значения логарифмического числа вязкости ($\ln \eta_{\text{отн}}/c$) остаются невысокими независимо от количества инициатора и концентрации мономеров. Сополимеры МААХ с SO_2 с более высокими значениями $\ln \eta_{\text{отн}}/c$ были получены в метаноле при использовании в качестве инициатора персульфата аммония. В случае проведения сополимеризации в среде ДМСО значение $\ln \eta_{\text{отн}}/c$ и выход сополимера возрастают с увеличением мольной доли МААХ в исходной смеси. Конверсия и вязкостные характеристики повышаются также с ростом суммарной концентрации мономеров.

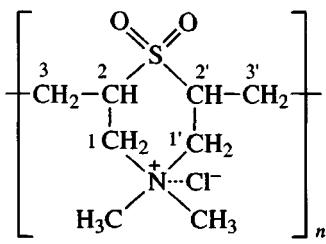
При проведении сополимеризации в смеси ДМСО– H_2O ожидалось, что благодаря хорошей растворимости полимеров в воде сополимериза-

ция будет протекать в гомогенной фазе и полученные сополимеры будут иметь высокую ММ. Однако вопреки ожиданиям вязкостные характеристики полученных сополимеров уменьшались с увеличением количества воды в реакционной среде. Так, в смеси ДМСО : $\text{H}_2\text{O} = 50 : 50$ получен небольшой выход полимера с очень низким значением $\ln \eta_{\text{отн}}/c$.

По результатам элементного анализа установлено, что сополимер содержит МААХ и SO_2 в соотношении 1 : 1. Данные ИК-спектроскопии подтвердили наличие SO_2 -групп и небольшого числа аллильных двойных связей. Были предложены две структуры получающихся сополимеров: с образованием пиперидинового кольца (структуре 1) в результате внутримолекулярной циклизации и с образованием 1,4-тиазан-1,1-диоксидного цикла (структуре 2) в результате межмолекулярной циклизации. При этом структуру 2 авторы работы [55] сочли более вероятной:

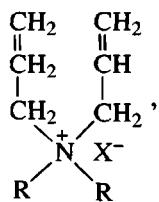


1



2

Однако данные, представленные в работе [55], не позволяют сделать какие-либо выводы о закономерностях протекания реакции и кинетике процесса. В дальнейшем эта система была изучена более детально. В работе [56] исследована сополимеризация диоксида серы с МААХ и другими N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидами (ААГ) общей формулы



где $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_5\text{H}_{11}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. В результате выявлены кинетические закономерности протекания реакции в зависимости от структу-

ры и соотношения мономеров, а также от условий (температуры, среды) проведения реакции.

Первоначальные исследования показали, что из галогенидов активными являются лишь N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлориды; N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний йодиды и бромиды практически не сополимеризуются с двуокисью серы, что, по-видимому, связано с уменьшением электроотрицательности в ряду $\text{Cl}-\text{I}-\text{Br}$ и, как следствие, уменьшением реакционной способности соответствующих мономеров ААГ, а также, возможно, взаимодействием ионов I и Br с SO_2 и инициатором ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Обнаружено также, что скорость образования сополимеров зависит от длины алкильного радикала в N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогениде. Данные табл. 5 показывают, что скорость сополимеризации падает с увеличением длины алкильного заместителя,

что связано, вероятно, с влиянием стерического фактора на реакционную способность мономера.

Было установлено, что состав сополимеров ААГ с SO_2 не зависит от соотношения мономеров в исходной смеси, условий проведения реакции – температуры (в интервале 303–353 К), среды (вода, ДМСО), характера инициирования (вещественное или фотохимическое). Во всех случаях образуются чередующиеся сополимеры с соотношением звеньев ААГ : $\text{SO}_2 = 1 : 1$.

Для разработки оптимальных условий синтеза полiamиносульфонов были исследованы кинетические закономерности сополимеризации. Установлено, что зависимости скорости сополимеризации МААХ с SO_2 в водной среде и среде ДМСО от соотношения мономеров имеют экстремальный характер (рис. 1). Максимумы в обоих случаях наблюдаются при эквимольном соотношении мономеров, соответствующем максимальной концентрации образующихся донорно-акцепторных комплексов.

При сополимеризации МААХ с SO_2 в интервале 303–353 К в водной среде обнаружена экстремальная зависимость скорости реакции от температуры с максимумом при 323–328 К (рис. 2, кривая 1), а в среде ДМСО в исследуемом интервале температур скорость реакции с повышением температуры возрастает (рис. 2, кривая 2). Вероятно, предельная температура реакции, выше которой проявляется обратная реакция, под влиянием

Таблица 5. Значения скоростей сополимеризации ААГ с SO_2 (H_2O , [персульфат калия] = 9.26×10^{-3} моль/л, $T = 323$ К) [56]

R	X	Радикалы R и X	Скорость сополимеризации $v \times 10^3$, моль/л с
		$(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2)_2\text{N}^+(\text{R})_2\text{X}^-$	
CH ₃	Cl		6.45
C ₂ H ₅	Cl		1.48
<i>n</i> -C ₃ H ₇	Cl		1.38
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Cl		0.25
CH ₃	I		~0
C ₂ H ₅	I		~0
<i>n</i> -C ₃ H ₇	I		~0
CH ₃	Br		~0

ДМСО смещается в область более высоких температур. Видно, что значения скорости в исследуемом интервале температур при проведении реакции в ДМСО ниже, чем в воде. Такое различие в скоростях реакции можно объяснить различной устойчивостью комплекса [МААХ · SO_2] в водной и органической средах.

Значение эффективной энергии активации процесса сополимеризации в водной среде, рассчитанное для температурного интервала 303–323 К, равно 37.6 ± 1 кДж/моль. Действительно, значения энергии активации чередующейся сополимеризации оказываются меньшими, чем для большинства реакций радикальной полимериза-

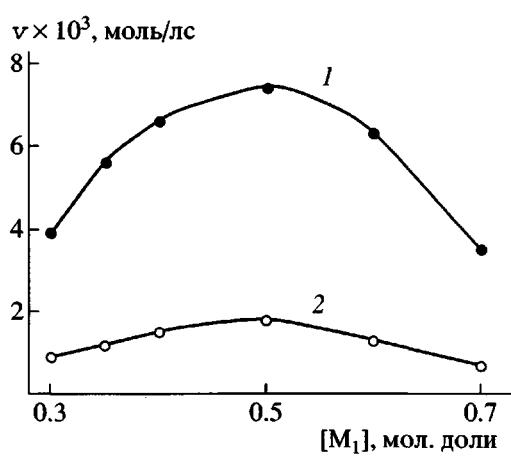


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации в системе МААХ– SO_2 (M_2) от состава исходной смеси мономеров в воде (1) и ДМСО (2). $[M_1 + M_2] = 5.5$, [персульфат калия] = 9.3×10^{-3} моль/л, $T = 323$ К.

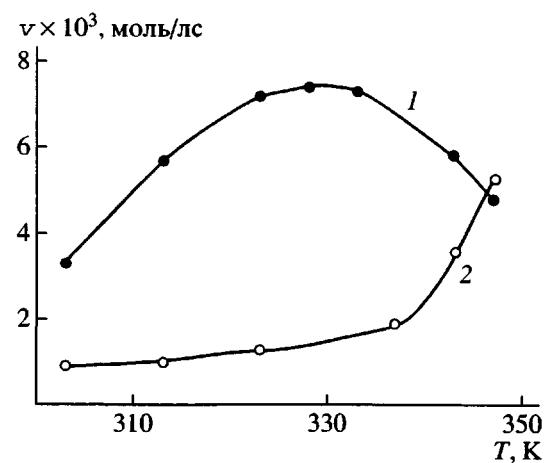


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации МААХ (M_1) с SO_2 (M_2) от температуры в воде (1) и ДМСО (2). $[M_1 + M_2] = 5.5$, [персульфат калия] = 9.3×10^{-3} моль/л.

Таблица 6. Расчетные значения химических сдвигов и мультиплетность сигналов для структур 1–3 в сопоставлении с экспериментальным спектром ЯМР ^{13}C сополимера МААХ с SO_2

Структура	Значения хим. сдвигов (δ , м.д.) для атомов			
	$\text{C}_1; \text{C}_1'$	$\text{C}_2; \text{C}_2'$	$\text{C}_3; \text{C}_3'$	$\text{C}_4; \text{C}_4'$
1	60–70 т	60–70; 30–40 д д	30–40; 50–60 т т	50–60 к
2	60–70 т	60–70 д	30–40 т	50–60 к
3	60–70 т	30–40 д	50–60 т	50–60 к
Экспериментальный спектр	70.48 т	34.25 д	53.88 т	56.35; 54.79 к к

ции [5], эффективная энергия активации которых составляет ~ 83.6 кДж/моль.

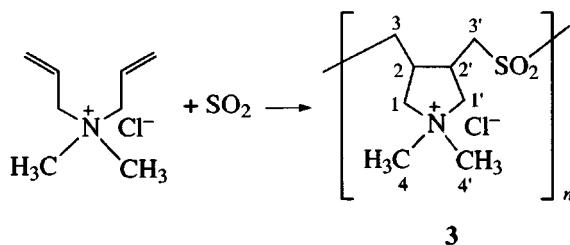
Исследования сополимеризации МААХ с SO_2 в оптимальных условиях (эквимольное соотношение мономеров, температура 323 К, водная среда) показали, что реакция проходит практически с постоянной высокой скоростью 7.4×10^{-3} моль/л с до глубоких степеней превращения.

В указанных условиях гомополимеризация МААХ протекает со скоростью, не превышающей 1×10^{-3} моль/л с. Необходимо отметить, что МААХ сополимеризуется с SO_2 с небольшими выходами и в отсутствие инициатора. Такое повышение активности МААХ можно объяснить перераспределением электронной плотности в его молекуле в результате комплексообразования с сильным электроноакцепторным мономером SO_2 .

Для установления структуры полученных сополимеров в работе [55] был использован метод ЯМР ^{13}C . В табл. 6 приведены расчетные и наблюдаемые величины химических сдвигов для структур 1–3. В спектре сополимера МААХ с SO_2 наблюдается пять сигналов. Однако для структуры 1 характерно отсутствие симметрии, что должно привести к появлению восьми неэквивалентных сигналов.

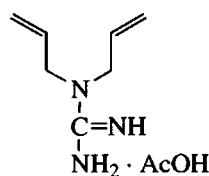
Структура 2 также не подтверждается, поскольку при ее реализации дублетные сигналы атомов C_2 и C_2' , связанные с SO_2 -группой, должны наблюдаться в более слабом поле (60–70 м.д.) по сравнению с триплетными сигналами атомов C_3 и C_3' (30–40 м.д.). Анализ спектров ЯМР ^{13}C со-

полимеров позволяет сделать вывод, что в исследуемых условиях сополимеризации реализуется структура с пятичленными циклическими фрагментами симметричной структуры 3, как в случае гомополимеризации МААХ:



При сополимеризации и других N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлоридов с SO_2 образуются также пятичленные структуры.

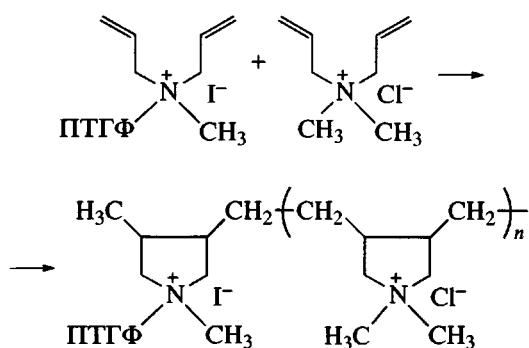
В работе [58] изучены реакции гомо- и сополимеризации специально синтезированных моно(макро)меров на основе диаллиламина и МААХ. В частности, в присутствии персульфатов получен статистический сополимер МААХ и ацетата диаллилгуанидина



с эквимольным соотношением звеньев сомономеров в полимерной цепи с $[\eta] = 0.09$ дL/g (0.1 N водный раствор NaCl, 298 K). Относительно низкая ММ сополимеров объясняется существенным вкладом реакции передачи цепи на мономер, что

характерно для полимеризации аллиловых мономеров.

Проведена [58] сополимеризация МААХ с макромером, имеющим сходную структуру с МААХ (вместо одной метильной группы введен фрагмент ПТГФ). Макромер с $M_n = 3.5 \times 10^3$ сополимеризовали с МААХ в смеси метанол–вода. В результате получен блок-сополимер

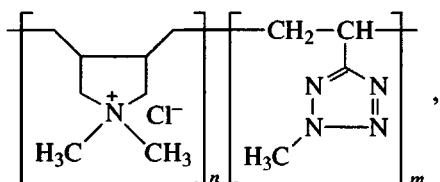


Хотя значения ММ образующихся блок-сополимеров невысокие ($M_n = 4.3 \times 10^3$), тем не менее, в работе [58] была показана принципиальная возможность получения новых катионогенных блок-сополимеров и варьирования при этом их гидрофильно-гидрофобных свойств.

В работе [59] сообщалось о возможности получения привитого сополимера целлюлозы и МААХ при нагревании целлюлозы, обработанной высококонцентрированным (70%) водным раствором МААХ при температуре 393 К в присутствии 1% персульфата аммония.

Румынскими авторами исследована сополимеризация МААХ (M_1) и N,N-диметиламиноэтилметакрилата (M_2) [60]. Реакцию проводили в растворе метанола при 333 К в присутствии ДАК. Величины эффективных констант сополимеризации r_1 и r_2 , определенные методом Файнемана–Росса и Келена–Тюдеша, равны 1.48 и 0.22 соответственно.

Радиационным методом получен сополимер МААХ и 2-метил-5-винилтетразола [61]



обладающий более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с ПМААХ.

В работе [62] на примере полимеризации диметилдиаллиламмоний бромида в присутствии N,N'-метилен-бис-акриламида показана возможность межмолекулярной сшивки полидиалкилдиаллиламмоний галогенидов и увеличение их вязкостных характеристик.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АЛЛИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Полимеры на основе аллиловых соединений благодаря ряду ценных свойств находят широкое применение в различных областях техники. В частности, из-за высокой адгезии к различным материалам аллиловые смолы используются в качестве клеев и покрытий для стекла, металла, ткани [2], благодаря исключительным электрическим свойствам полимеры на основе аллиловых мономеров применяются в электронной и электротехнической промышленности [1, 58]. Бифункциональные аллиловые соединения используют для модификации существующих полимеров путем полимераналогичных превращений [57].

Большой практический интерес представляют полимеры азотсодержащих аллиловых соединений (аллил- и диаллиламинов, аллиламидов, диаллиламмониевых солей, триаллилциануратов и т.д.) [13, 16, 63]. В частности, сополимеры аллиламина и солей аллиламина с одноосновными кислотами, с N-винилпирролидоном являются антимикробными и мембраноактивными агентами и могут быть использованы в качестве носителей биологически активных веществ [13, 16]. Имеются широкие перспективы использования сополимеров в качестве флокулянтов при очистке воды, при производстве бумаги, в текстильной промышленности и нефтедобыче; большой интерес представляют катионные водорастворимые полиэлектролиты – гомо- и сополимеры N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида.

Анализ литературных данных свидетельствует о необычайно широких возможностях и высокой эффективности применения ПМААХ в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства [64]. Благодаря способности линейных полиэлектролитов реагировать с коллоидными частицами ПМААХ используют в качестве флокулянтов для очистки природных и промышлен-

ных вод [65], для интенсификации процессов отделения высокодисперсных суспензий и эмульсий [66, 67]. Это необходимо в первую очередь для осуществления замкнутых систем водооборота на предприятиях горнодобывающей [68], цветной металлургии, целлюлозно-бумажной [69], пищевой промышленности [70].

Обработка волокнистой массы для производства бумаги и картона полиэлектролитом ПМААХ позволяет снизить загрязненность оборотных и сточных вод при одновременном удешевлении производства [71].

ПМААХ входит в состав клеев в производстве бумаги [72], при изготовлении древесно-волокнистых плит [73], служит осадителем при изготовлении гидрофобных бумаг и картонов [74].

Как полиэлектролит ПМААХ используется в качестве проводящего агента для информационной бумаги [75], входит в состав электропроводного слоя электрофотографических материалов [76], электролита цинкования [77].

ПМААХ является стабилизатором водных дисперсий [78], входит в состав буровых растворов для повышения смазочных, противоизносных и ингибирующих свойств [79, 80], служит ингибитором солеотложений [81, 82]. Его применяют в производстве ультрафильтрационных мембранных, используемых в биотехнологии и пищевой промышленности [83–85], в производстве сорбентов [86–88].

ПМААХ повышает прочностные характеристики покрытий и применяется для предотвращения пылеобразования, выдувания и увлажнения сыпучих материалов [89]. Кроме того, он часто является компонентом моющих средств, шампуней, косметических препаратов [90, 91], красящих композиций [92]. В сельском хозяйстве он используется для улучшения структуры почв [93] и для снижения потерь кормов в производстве витаминной травяной муки [94].

Сополимеры аллиловых соединений также находят самое разнообразное применение. Сополимеры МААХ и акриламида используются в качестве флокулянта для очистки сточных вод, содержащих диспергированные частицы [95, 96]. Они входят в состав композиций, улучшающих прочность, водостойкость и светостойкость бумаги [97–99]. Сополимеры МААХ с ВП и с МАК находят применение в качестве флокулянтов при очи-

стке сточных вод от взвешенных веществ и нефтепродуктов [100, 101], при очистке соков [102]. Сополимеры МААХ с АК используются при изготовлении полимерных матриц для иммобилизации антибиотиков с целью получения лекарств, оказывающих пролонгированное действие [103]. Сополимеры МААХ, (мет)акриловой кислоты и ненасыщенных сульфоновых кислот служат ингибиторами коррозии и солеотложении [104]. Сополимер МААХ с гидроксиалкилакрилатом входит в состав электропроводных композиций для покрытий [105].

Широкое применение нашли сополимеры МААХ с SO_2 . Они являются высокоэффективными катализаторами ряда химических процессов [106, 107], реагентами, стимулирующими рост растений и значительно повышающими урожайность сельскохозяйственных культур [108], бактерицидами, используемыми в производстве кож [109]. Обладая высокими бактерицидными свойствами, сополимеры применяются при лечении желудочно-кишечных заболеваний у животных [110]. Кроме того, они служат флокулянтами при очистке сточных вод и в нефтедобывающей промышленности [111, 112], водные растворы сополимеров могут также использоваться в качестве смазочно-охлаждающей жидкости при объемной холодной штамповке металлов [113]. Сополимеры МААХ с малениновой кислотой являются высокоэффективными дубящими агентами при производстве кож [114].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в обзоре данные свидетельствуют о перспективности аллиловых соединений при создании новых полимеров и материалов. Показана возможность подавления присущей аллиловым соединениям деградационной передачи цепи на мономер и повышения их активности в реакциях радикальной полимеризации.

К настоящему времени детально исследована гомополимеризация наиболее активного и доступного диаллилового мономера – МААХ. Его полимеризация протекает с образованием циклических полимеров с пятичленными пирролидиневыми фрагментами. Обнаруженное отсутствие деградационной передачи цепи на мономер при полимеризации МААХ объясняется способностью радикалов передачи цепи взаимодейство-

ваться со второй двойной связью "своей" же молекулы, участвовать в дальнейших актах роста цепи и тем самым продолжать кинетическую цепь. Наблюдаемое отклонение порядка реакции по мономеру при его высоких концентрациях обусловлено падением k_o с повышением вязкости раствора, а также, вероятно, увеличением k_p в результате электростатических взаимодействий растущего радикала с молекулой мономера при возрастании ионной силы раствора.

Анализ имеющихся данных по сополимеризации МААХ с акриламидом, АК, МК, ВП и SO_2 показал, что эти процессы в зависимости от природы и строения сомономера протекают по-разному. Особенности сополимеризации МААХ часто не укладываются в рамки классических закономерностей, присущих радикальной сополимеризации. В частности, при сополимеризации с акриламидом обнаружено, что значения относительных активностей сомономеров изменяются в зависимости от суммарной концентрации мономеров и их соотношения в исходной смеси. При сополимеризации МААХ с АК и МК образуются сополимеры со статистическим распределением звеньев, а сополимеризация МААХ с SO_2 в результате комплексообразования мономеров протекает с получением чередующихся сополимеров эквимольного состава. Система МААХ с ВП относится к редко встречаемому типу "азеотропной" сополимеризации, обусловленной близкой реакционной активностью сомономеров и структурным соответствием концевых звеньев макрорадикалов растущих цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 2. С. 276.
2. Аскаров М.А., Рашидова С.Ш., Джалилов А.Т., Трубицина С.Н. Регулирование процесса радикальной полимеризации. Ташкент: Фан УзССР, 1975.
3. Пат. 3497478 США. 1970.
4. Виноградова С.В., Коршак В.В., Кульчицкий В.И., Локшин Б.В., Миркин Г.З. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5 С. 1108.
5. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
6. Butler G.B., Angelo R.J. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 12. P. 3128.
7. Мацоян С.Г., Погосян Г.М., Джагалян А.О., Мушегян А.В. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 6. С. 854.
8. Lancaster J.E., Bacsei L., Panzer H.P. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 549.
9. Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G., Hahn M., Engelhardt G., Jancke H., Ballschuh D. // Acta Polymerica. 1981. V. 32. № 3. P. 177.
10. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Крапивин А.М., Шрейдер В.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 473.
11. Миславский Б.В., Булгакова Л.М., Мастерова М.Н., Михантьев В.Б., Зубов В.П. // Вестн. МГУ. Сер.2, Химия. 1986. Т. 27. № 3. С. 310.
12. Гусельников Л.Е., Наметкин Н.С., Полак Л.С., Чернышева Т.И. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2002.
13. Соловский М.В., Шамолина И.И., Переслегина И.И. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 1. С. 137.
14. Butler G.B., Stacman R.W. // J. Organ. Chem. 1960. V. 25. P. 1643.
15. Щербина Ф.Ф., Федорова И.П., Горлов Ю.И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 2042.
16. Панарин Е.Ф., Тарасова Н.Н., Горбунова О.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 11. С. 2525.
17. Zubov V.P., Vijaya Kumar M., Masterova M.N., Kabanov V.A. // J. Macromol. Sci. A. 1979. V. 13. № 1. P. 113.
18. Куликова В.Ф., Савинова И.В., Зубов В.П., Кабанов В.А., Полак Л.С., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 299.
19. Корнильева В.Ф., Георгиев Г.С., Зубов В.П., Кабанов В.А., Полак Л.С. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 6. С. 396.
20. Корнильева В.Ф., Мастерова М.Н., Гарина Е.С., Зубов В.П., Кабанов В.А., Полак Л.С., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1830.
21. Мастерова М.Н., Андреева Л.И., Зубов В.П., Полак Л.С., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1957.
22. Гридчин С.А., Шаталов Г.В., Мастерова М.Н., Михантьев Б.И., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 272.
23. Агеев А.И., Езрилев А.И., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 11. С. 2460.

24. Агеев А.И., Езрилев А.И., Мазо Л.Д., Розкин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 1983.
25. Martynenko A.I., Wandrey Ch., Jaeger W., Hahn M., Topchiev D.A., Reinisch G., Kabanov V.A. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. P. 516.
26. Топчев Д.А., Бикашева Г.Т., Мартыненко А.И., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 4. С. 269.
27. Wyroba A. // Polim. tworz. wielkoczasteczk. 1981. V. 26. № 4. P. 139; РЖХим. 1982. 5C250.
28. Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G. // Acta Polymerica. 1981. V. 32. № 4. P. 197.
29. Reinisch G., Jaeger W., Hahn M., Wandrey Ch. // Int. Union Pure and Appl. Chem. 28 Macromol. Symp. Amherst. S. 1., 1982. P83; РЖХим. 1983. 4C326.
30. Jaeger W., Hahn M., Wandrey Ch., Seehaus F., Reinisch G. // J. Macromol. Sci. Chem. A. 1984. V. 21. № 5. P. 593.
31. Hahn M., Jaeger W., Wandrey Ch., Reinisch G. // Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 5. P. 350.
32. Топчев Д.А., Малкандуев Ю.А., Коршак Ю.В., Микитаев А.К., Кабанов В.А. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 7. P. 372.
33. Кабанов В.А., Топчев Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 675.
34. Hahn M., Jaeger W., Reinisch G. // Acta Polymerica. 1983. V. 34. № 6. P. 322.
35. Кабанов В.А., Топчев Д.А., Нажметдинова Г.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 9. С. 2146.
36. Топчев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Карташевский А.И., Нечаева А.В., Кабанов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2232.
37. Кабанов В.А., Топчев Д.А., Нажметдинова Г.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 51.
38. Топчев Д.А., Нажметдинова Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 636.
39. Matsumoto A., Marumoto E., Kitamura I. // Kansai daigaku kogyo gijutsu kenkyujo kenkyu hokoku. Technol. Repts Fac. Eng. Kansai Univ. 1995. № 10. P. 109; РЖХим. 1996. 12C252.
40. Яновский Ю.Г., Топчев Д.А., Баранчевева В.В., Малкандуев Ю.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1226.
41. Topchiev D.A., Malkanduev Ju.A., Yanovskii Ju.G., Oppenheimer V.D., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 11. P. 1095.
42. Wandrey Ch., Jaeger W. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 2. P. 100.
43. Tanaka H. J. // Polym. Sci. Chem. Ed. 1986. V. 24. № 1. P. 29.
44. Matsumoto A., Wakabayashi Sh., Oiwa M., Butler G.B. // J. Macromol. Sci. A. 1989. V. 26. № 11. P. 1475.
45. Baade W., Hunkeler D., Hamielec A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. № 1. P. 185.
46. Huang P.C., Singh P., Reichert K.H. // Proc. Berlin Int. Workshop "Polym. React. Eng: Emulsion Polym., High Convers. Polym. Polycodens." 1986. P. 125; Chem. Abstrs. 1987. V. 106. 176919c.
47. Пат. 1051366 China. 1991 // Chem. Abstrs. 1991. V. 115. 256926d.
48. Eur. pat. 363024. 1990.
49. Пархамович Е.С., Бояркина Н.М., Крючков В.В., Топчев Д.А. // Тр. Кемер. науч.-иссл. ин-та хим. пром-сти. 1988. С. 79.
50. Пархамович Е.С., Бояркина Н.М., Крючков В.В., Топчев Д.А. // Тр. Кемер. науч.-иссл. ин-та хим. пром-сти. 1989. С. 69.
51. Воробьева А.И., Гайсина Х.А., Васильева Е.В., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 726.
52. Топчев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Оппенгейм В.Д., Кирил Ю.Э., Карапутадзе Т.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 9. С. 1969.
53. Топчев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Тимофеева Л.М., Оппенгейм В.Д., Шашков А.С., Драбкина А.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1242.
54. Harada S., Katayama M. // Makromol. Chem. 1966. B. 90. S. 177.
55. Harada S., Arai K. // Makromol. Chem. 1967. B. 107. S. 64.
56. Воробьева А.И., Васильева Е.В., Гайсина Х.А., Пузин Ю.И., Леплянин Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1663.
57. Кабанов В.А., Топчев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
58. Топчев Д.А., Сивов Н.А., Гуталс Э.Дж. // Изв. РАН Сер. хим. 1994. № 11. С. 1976.
59. Шкурникова И.С., Пененжик М.А., Вирник А.Д., Топчев Д.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 4. С. 928.
60. Dumitriu E., Oprea S., Dima M. // Mater. Plast. 1981. № 4. P. 202.

61. Долгополов Н.И., Сирик Е.В. // Тез. докл. 6 Междунар. конф. "Радиационные гетерогенные процессы". Кемерово, 1995. С. 160.
62. Wang G.J., Engberts J.B.F.N. // J. Org. Chem. 1995. V. 60. P. 4030.
63. Hoover M.F. // J. Macromol. Sci. A. 1970. V. 4. № 6. P. 1327.
64. Бояркина Н.М., Крючков В.В., Пархамович Е.С., Амбург Л.А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. // Пласт. массы. 1987. № 8. С. 17.
65. Крючков В.В., Амбург Л.А., Пархамович Е.С., Бояркина Н.М. // Пласт. массы. 1987. № 8. С. 22.
66. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаукин В.А., Ярославов А.А., Топчиев Д.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 595.
67. Карташевский А.И., Варфоломеев Д.Ф., Семенцова Л.Г., Кириллов Т.С., Скундина Л.Я., Измайлов И.Е. // Химия и технология топлив и масел. 1981. № 6. С. 37.
68. Заявка 4784776 США // РЖХим. 1990. 4И 403 П.
69. Eur. pat. 444788 // Chem. Abstrs. 1991. V. 115. 185666f.
70. Шнейдер М.А., Каменская Э.В., Клячко Ю.А., Сирбладзе А.Л., Арзиани В.Н., Трушин Б.Н., Топчиев Д.А. А.с. 960250 СССР // Б. И. 1982. № 35. С. 103.
71. Свительский В.П., Мильштейн А.Д., Грицуляк В.Н., Дзыгун В.А., Федотовский Л.Б., Зернов А.М., Трушин Б.Н., Пархамович Е.С., Топчиев Д.А. А.с. 896137 СССР // Б. И. 1982. № 1. С. 139.
72. Pat. 3929226 Ger. 1991 // Chem. Abstrs. 1991. V. 115. 73860h.
73. Сухая Т.В., Снопков В.Б., Марциуль В.Н., Топчиев Д.А., Кабанов В.А., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А., Панушкин К.А., Гавриленко Л.П., Грошев И.М., Трушин Б.Н. А.с. 881100 СССР // Б. И. 1981. № 42. С. 132.
74. Валенко П.Ф., Цмыг Н.Г., Кабанов В.А., Топчиев Д.А., Варфоломеев Д.А., Кириллов Т.С., Шмидт Б.Б., Карташевский А.И. А.с. 1044709 СССР // Б. И. 1983. № 36. С. 94.
75. Заявка 2214706 Япония // РЖХим. 1992. 6С 409 П.
76. Орлов И.Г., Сидарович Ю.И.Б., Топчиев Д.А., Черкашин М.И., Кабанов В.А., Вальсюнене В.И., Вапшинскайте И.-О.П., Кошелев К.К., Павленко Н.Е., Ракаускас Ю.К., Скаржинскас В.И., Смирнов В.А., Чаусер М.Г. А.с. 1416927 СССР // Б. И. 1988. № 30. С. 183.
77. Криворучко М.П., Топчиев Д.А., Кабанов В.А., Рябченков А.В., Коржавина В.В., Кудрина А.В. А.с. 1425258 СССР // Б. И. 1988. № 35. С. 107.
78. Ена А.Б., Дубиковская Л.В., Парамонова Н.П., Петрова В.Х., Пархамович Е.С., Нехорошева Т.А., Топчиев Д.А. А.с. 1426979 СССР // Б. И. 1988. № 36. С. 104.
79. Andreson Б.А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А., Бочкарев Г.П., Варфоломеев Д.Ф., Шмидт Б.Б., Еникеева Э.Х., Шарипов А.У. А.с. 1129215 СССР // Б. И. 1984. № 46. С. 76.
80. Andreson Б.А., Кабанов В.А., Топчиев Д.А., Зезин А.Б., Бочкарев Г.П., Утяганов И.В., Шахмазев З.М. А.с. 1252329 СССР // Б. И. 1986. № 31. С. 105.
81. Топчиев Д.А., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А., Кабанов В.А., Дютюк Л.Т., Самакаев Р.Х., Нарожный Г.А., Трушин Б.Н. А.с. 903563 СССР // Б. И. 1982. № 5. С. 160.
82. Шуб В.Б., Пантелят Г.С., Хухранская И.А., Хвеско В.Н., Кузнецова М.К., Хаустов В.П., Пархамович Е.С. А.с. 1567525 СССР // Б. И. 1990. № 20. С. 91.
83. Pat. 290589 Ger. 1989 // Chem. Abstrs. 1991. V. 115. 258820p.
84. Toschikatsu S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. P.1063.
85. Karakani H., Tsuuyimoto M., Maeda Y., Honda Z. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 12. P. 3229.
86. Драгалова Е.К., Топчиев Д.А., Галушко Т.В. А.с. 1595851 СССР // Б. И. 1991 № 36. С. 106.
87. Fawell P.D., Vernon C.F., Klauber C., Linge H.G. // React. Polym. 1992. V. 18. № 1. P. 47.
88. Барабанов В.П., Кручин С.В., Богданов С.А., Гумерова Г.И. // Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань: Издво Казанского хим.-технол. ин-та, 1991. С. 115.
89. Походенко Н.Т., Шмидт Б.Б., Петрунина О.А., Гафнер В.В., Гумеров Ф.З., Топчиев Д.А., Кабанов В.А., Зезин А.Б., Паписов И.М. А.с. 1250569 СССР // Б. И. 1986. № 30. С. 84.
90. Пат. 4283384 США. 1981 // РЖХим. 1982. 13Р636П.
91. Пат. 4175572 США. 1979 // РЖХим. 1980. 13Р591П.
92. Заявка 78-70178 Япония. 1978 // РЖХим. 1979. 8Т835П.
93. Кабанов В.А., Топчиев Д.А., Капцов Н.Н., Паписов И.М., Зезин А.Б., Шульга Г.М., Можейко Л.Н., Рекнер Ф.В., Гудкова Л.А., Нажметдинова Г.Т. А.с. 865887 СССР // Б. И. 1981. № 35. С. 109.

94. Мищенко С.В., Топчиеv Д.А., Капцов Н.Н., Меркушов М.В., Жирнов А.И. А.с. 1407475 СССР // Б. И. 1988. № 25. С. 15.
95. Boothe J.E., Flock H.G., Hoover M.F. // *J. Macromol. Sci. A*. 1970. V. 4. P. 1419.
96. Wyroba A. // *Przem. chem.* 1983. V. 62. P. 681.
97. Пат. 4293667 США. 1981 // РЖХим. 1982. 20C484П.
98. Pat. 0109776 Jpn. 1989 // *Chem. Abstrs.* 1989. V. 111. 41685f.
99. Pat. 0175281 Jpn. 1989 // *Chem. Abstrs.* 1989. V. 111. 105922r.
100. Топчиеv Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Варюшина Г.П., Кузнецов О.Ю., Пальгунов П.П., Карапутадзе Т.М., Кириш Ю.Э. А.с. 1578083 СССР. // Б. И. 1990. № 26. С. 83.
101. Топчиеv Д.А., Капцов Н.Н., Гудкова А.А., Кабанов В.А., Мартыненко А.И., Трушин Б.Н., Пархамович Е.С. А.с. 910664 СССР // Б. И. 1982. № 9. С. 91.
102. Топчиеv Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Гудкова Л.А., Кабанов В.А., Карапутадзе Т.М., Кириш Ю.Э., Галаев И. Ю. А.с. 1587056 СССР // Б. И. 1990. № 31. С. 113.
103. Александрова В.А., Злобина В.Н., Дмитриев Т.А., Милонова Т.И., Федорова Д.Л., Топчиеv Д.А. // *Хим.-фармацевт. журн.* 1994. Т. 28. С. 38.
104. Пат. 592768 США. 1985 // РЖХим. 1986. 8И397П.
105. Pat. 4981729 USA. 1991 // *Chem. Abstrs.* 1991. Т. 114. 230804.
106. Леплянин Г.В., Толстиков Г.А., Воробьева А.И., Шурупов Е.В., Абдрашитов Я.М., Бикбаева Г.Г., Сысоева Л.Б., Сатаева Ф.А., Козлов В.Г. А.с. 1530631 СССР // Б. И. 1989. № 47. С. 122.
107. Шаульский Ю.М., Леплянин Г.В., Воробьева А.И., Сысоева Л.Б., Фахретдинов Р.Н., Марванов Р.М., Джемилев У.М., Толстиков Г.А. А.с. 1495339 СССР // Б. И. 1989. № 27. С. 106.
108. Гилязетдинов Ш.Я., Балахонцев Е.Н., Леплянин Г.В., Воробьева А.И., Исхаков Ф.Ф., Радцева О.В. А.с. 1744797 СССР // Б. И. 1992. № 24. С. 205.
109. Пат. 2151193 Россия // Б. И. 2000. № 17. С. 406.
110. Пат. 2095056 Россия // Б. И. 1997. № 31. С. 266.
111. Andreson Р.К., Леплянин Г.В., Воробьева А.И., Сахаутдинов В.Г., Сперанский В.В., Пропадущая Л.А., Andreson Б.А., Топчиеv Д.А. А.с. 1345696 СССР. // Б. И. 1987. № 38. С. 271.
112. Фазлутдинов К.С., Толстиков Г.А., Хазипов Р.Х., Шурупов Е.В., Леплянин Г.В., Силищев Н.Н., Воробьева А.И., Телин А.Г., Жданов Э.А. А.с. 1446980 СССР. // Б. И. 1988. № 47. С. 247.
113. Толстиков Г.А., Леплянин Г.В., Амирзов М.Г., Гордиенко М.И., Малахов В.М., Гареев Р.К., Белова В.С., Шурупов Е.В., Шаванов С.С., Трутнев Г.А., Воробьева А.И., Сысоева Л.Б., Пузин Ю.И., Расулов З.Г. А.с. 1514759 СССР. // Б. И. 1989. № 38. С. 111.
114. Пат. 2145978 Россия // Б. И. 2000. № 6. С. 235.

Free-Radical Polymerization of Allyl Compounds

A. I. Vorob'eva, Yu. A. Prochukhan, and Yu. B. Monakov

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

Abstract—This review summarizes the published data on the free-radical polymerization of allyl compounds. Special attention is given to homo- and copolymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride, an allyl monomer showing the highest activity in free-radical polymerization. The potential utility of this class of polymers in various fields of engineering, medicine, and agriculture is discussed.