Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

УДК 541.6

Краткое сообщение

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ α -ГАЛОИДАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ

Ю.А. Малкандуев¹, А.А. Кокоева¹, А.Т. Джалилов²

¹ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
al-aneta@mail.ru

²ГУП «Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии»
111116, Республика Узбекистан, Ташкент, ул. Алишера Навои, 32

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.890

Аннотация: Приведены результаты самопроизвольной полимеризации α -хлоракриловой и α -бромакриловой кислот с третичными аминами при невысокой температуре. В результате самопроизвольной полимеризации при взаимодействии α -галоидакриловых кислот с третичными аминами образуются полимеры, содержащие четвертичные аммониевые группы. С целью подтверждения данного предположения были проведены ЯМР- и ИК-спектроскопические исследования продуктов самопроизвольной полимеризации. Показано, что сопутствующая реакция кватернизации, спонтанной полимеризации, имеет место как в смеси реагентов, так и в присутствии растворителя, т.е. и при смешении непредельного амина и галоидного алкила. Изучены кинетические закономерности реакции полимеризации и показано, что реакция кватернизации, являющаяся лимитирующей стадией процесса самопроизвольной полимеризации, протекает по S_N2 -механизму. Описываются первые попытки получения новых наноконпозиционных материалов на основе синтезированных сополимеров и модифицированного монтмориллонита. Анализ литературных данных показывает, что особенности получения наноконпозитов на основе Na^+ -монтмориллонита и водорастворимых сополимеров ранее не изучались.

Ключевые слова: полиэлектролиты, хлоракриловая кислота, бромакриловая кислота, самопроизвольная полимеризация, кинетика полимеризации, четвертичные аммониевые соли, наноконпозит.

1. Введение

Установлено, что при взаимодействии реакционноспособных галоидсодержащих мономеров с третичными аминами, как гетероциклическими (пиридин, хинолин, и др.) так и алифатическими в водной и органических средах происходит процесс самопроизвольной полимеризации при невысоких температурах (-10°C и выше) [1-10]. Вследствие наличия в структуре α -галоидакриловых кислот (α -ГАК) электроотрицательной карбонильной группы связь $C-Hal$ в них несколько ослабляется, и галоид приобретает достаточно высокую активность

Установлено, что при взаимодействии α -ГАК, в качестве которых были использованы α -хлоракриловая (α -ХАК) и α -бромакриловая (α -БАК) кислоты, с третичными аминами при невысокой температуре происходит самопроизвольная полимеризация, исследование которой представляет несомненный интерес, так как позволяет определить зависимость этого процесса и свойств образующихся полимеров от карбоксильной группы в структуре мономера, а также синтезировать растворимые и нерастворимые полиэлектролиты, обладающие регулярной структурой, высокой обменной емкостью и достаточно хорошими физико-химическими свойствами. В результате самопроизвольной полимеризации при взаимодействии α -ГАК с третичными аминами образуются полимеры, содержащие четвертичные аммониевые группы:

2. Методика исследования (апробирована в [11])

ИК спектры регистрировались на спектофотометре Specord M-82 в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Тонко измельченный образец полимера смешивается с порошком KBr и прессовали под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95 %. Навески во всех случаях были одинаковыми, что позволяло сравнивать результаты спектральных исследований. Активированную Na^+ -форму монтмориллонита (Na^+ -ММТ) готовили из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР), катионообменная емкость 95 мг-экв/100 г глины. Наличие катионов Ca^{2+} контролировали по полосам поглощения в ИК спектрах.

3. Результаты и их обсуждение

Основные характеристики полимеров, полученных в результате самопроизвольной полимеризации, протекающей при взаимодействии α -ГАК с третичными аминами, представлены в Таблице 1. Третичные амины, не содержащие винильных групп, способствуют образованию растворимых полимеров, а используемые в качестве третичных аминов различные винилпирролидона (ВП) – нерастворимых. Последнее обусловлено вступлением в реакцию полимеризации наряду с винильной группой α -ГАК и винильной группы ВП (см. схеме 1).

Синтез полимера трехмерного строения, имеющего такую структуру, при самопроизвольной полимеризации α -ГАК с ВП подтверждается

количественным соотношением азота и ионного галоида (по 0,1 н. нитрата серебра), а также отсутствием непрореагировавших непредельных групп в его структуре.

Таблица 1. Влияние условий проведения самопроизвольной полимеризации на основные характеристики аммониевых полимеров.

Мономер	Аминосоединение	Реакционная среда	Температура, °С	Продолжительность, ч.	Выход, %	Приведенная вязкость 0,5%-го водного раствора, дл/г.	Содержание азота, %	Содержание галоида по 0,1 н. $AgNO_3$, %	Обменная емкость по 0,1 н. $AgNO_3$, мг-экв/г.
α -БАК	Пиридин Хинолин Аллиламин 2-метил-5-винилпиридин (2-М-5ВП)	Бензол	303	0,5	23,3	0,15	5,0	27,1	3,4
			293	1,5	26,0	0,03	4,1	23,6	2,9
			293	0*	49,4	0,06	6,5	36,8	4,6
			271	15	50,2	1,67	4,5	25,6	3,2
α -ХАК	Хинолин 2-М-5ВП Пиридин	Бензол	333	20	15,8	0,03	4,7	13,9	3,9
			293	22	60,0	2,74	6,7	15,2	4,2
			271	24	76,1	-	6,8	14,5	4,1
(ВБХ	2-М-5ВП Диэтил сульфид** Пиридин ТЭА	Вода	303	48	30,2	8,50	5,0	14,2	3,4
			303	7	78,0	0,28	5,0	28,1	3,5
			303	3	85,0	0,06	4,7	26,1	3,2
(ВББ)	Хинолин Тетраметилами н (ТМА) Диметилметакр илатэтиламид(ДММЭА)	Диоксан	303	3	74,6	0,33	4,3	24,2	3,0
			303	3	55,0	1,30	5,5	30,4	3,8
			303	3	66,0	0,06	4,9	27,9	3,5
(ЭХГ)	Аллиламин Пиперидин 2-метил-5-	Диоксан	313	10	87,0	0,30	8,9	23,3	6,5
			313	10	85,0	0,20	7,0	18,0	5,1
			323	40	60,0	-	7,5	14,8	4,0

Обозначения и сокращения: * – реакция протекает мгновенно при смешении; ** – сульфид для получения сульфониевого полимера; ВБХ – винилбензилхлорид; ВББ – винилбензилбромид; ЭХГ – эпихлоргидрин.

Для определения зависимости самопроизвольной полимеризации от различных факторов был подробно исследован этот процесс, обусловленный взаимодействием α -ГАК с пиридином. Образование полимера с количеством четвертичных аммониевых групп, близким к теоретическому, указывает на то, что процесс полимеризации протекает по схеме 2.

Об этом же свидетельствуют и результаты ЯМР-спектроскопического исследования процесса взаимодействия α -ГАК с пиридином. При комнатной температуре в спектре, снятом сразу же после смешения α -БАК с пиридином в среде дейтерометанола, обнаружены сигналы α -, β - и γ -протонов пиридина, которые равны 8,38, 7,41 и 7,35 м.д. соответственно. При этом интенсивность сигналов пиридиновых и олефиновых протонов уменьшается. Таким образом, ЯМР-спектры отчетливо отражают протекание процесса полимеризации по приведенной схеме. Описанный выше характер реакции самопроизвольной полимеризации отмечается либо при эквимолекулярном содержании пиридина и α -ГАК в исходной смеси, либо при избытке пиридина. В случае избытка α -ГАК содержание азота и ионного галоида в образовавшемся в результате самопроизвольной полимеризации полимере меньше, чем предполагается. Это свидетельствует о возможности вступления в реакцию самопроизвольной полимеризации и некваaternизированных молекул α -ГАК.

Аналогично было исследовано и взаимодействие α -ХАК с пиридином. Избыток α -ГАК при самопроизвольной полимеризации этой кислоты с третичными аминами способствует образованию полимеров, содержащих, кроме звеньев с четвертичными аммониевыми группами, и

звенья α -ГАК (см. схему 3).

Схема 3.

Это связано с тем, что мономерные соли α -ГАК в водных средах образуют ассоциаты, в которых за счет двойных связей возникают гидрофобные прослойки, окруженные двойным слоем гидратированных ионов. При избытке α -ГАК гидрофобной прослойкой могут захватываться и некваaternизированные молекулы, участвующие в реакциях сополимеризации с кваaternизированными молекулами α -ГАК.

Следует отметить, что самопроизвольная полимеризация происходит и при использовании аллиламина, являющегося первичным амином. Образование при этом полимера, содержащего аммониевые группы, позволяет предположить, что реакция протекает по схеме, согласно которой при использовании аллиламина трехмерный полимер, как и в случае ВП, не образуется. Это объясняется относительно небольшой реакционной способностью винильной группы аллиламина, которая не вступает в реакцию полимеризации при данных условиях. Установлено, что повышение температуры при взаимодействии α -ГАК с пиридином способствует ускорению процесса полимеризации. Как известно, скорость анионной полимеризации почти не зависит от температуры, однако с повышением последней несколько увеличивается [12, 13].

Установлено, что при взаимодействии α -ГАК с третичными аминами скорость самопроизвольной полимеризации увеличивается с повышением полярности среды. Это обусловлено тем, что реакция кваaternизации, являющаяся лимитирующей стадией процесса самопроизвольной полимеризации, протекает по S_N2 -механизму.

Обычные ингибиторы радикальной полимеризации (гидрохинон, кислород воздуха и др.) не оказывают существенного влияния на процесс самопроизвольной сополимеризации, что свидетельствует о нерадикальном характере процесса.

На основании полученных результатов механизм полимеризации при взаимодействии α -ГАК с третичными аминами по аналогии с механизмом полимеризации при взаимодействии ВП с галоидалкилами можно представить в виде схемы 4. Образование такой активированной частицы за счет присоединения атома галоида к двойной связи имеет некоторую аналогию с образованием активного центра при анионной полимеризации формальдегида под влиянием третичных аминов. При этом считают, что

активным центром является четвертичная аммонийная соль, образующаяся при реакции амина с водой, спиртом или каким-либо другим сокатализатором.

Схема 4.

Активные центры α -ГАК и третичного амина могут образовываться в реакционной системе и в результате присоединения к двойной связи кватернизированной молекулы α -ГАК незаряженных нуклеофилов – третичных аминов (см. схему 5):

Схема 5.

Образование активного центра по такой схеме представляется маловероятным, так как введение в реакционную систему, содержащую растворы мономерной соли, небольших количеств третичного амина не приводило к заметному изменению характера процесса полимеризации. Рост цепи протекает по схеме 6.

Схема 6.

Вместе с тем наличие сильнополярной карбоксильной группы,

способной диссоциировать в водной среде и связанной с карбанионом, создает условия для переноса или гибели активного центра карбаниона за счет его взаимодействия с карбоксильной группой. Обрыв цепи происходит, очевидно, в результате взаимодействия растущей макроцвиттер-ионной цепи с $H\text{Hal}$, образующимся при реакции α -ГАК с водой или карбоксильных солевых групп с четвертичными соединениями (см. схему 7).

Схема 7.

Взаимодействие растущей макроцвиттер-ионной цепи с $\sim\text{COOH}^+$ -группой, по-видимому, не приводит к обрыву цепи из-за отсутствия диссоциации карбоксильных групп в заданных условиях реакций. Интересно отметить, что растворимые аммониевые полимеры на основе α -ГАК, находясь без растворителя или в концентрированных растворах в течение нескольких часов при комнатной температуре, могут структурироваться. Это явление объясняется взаимодействием карбоксильных и основных групп: полимера как внутри цепи, так и между цепями макромолекул с образованием солевых комплексов и выделением низкомолекулярной кислоты $H\text{Hal}$ (см. схему 8).

Схема 8.

На протекание реакции по этой схеме указывают понижение pH

раствора, связанное с выделением галоидводородной кислоты, и уменьшение содержания галоида в полимере. Аналогичное явление наблюдали В.А. Каргин с сотрудниками [14] при взаимодействии поли-4 винилэтилпиридинийбромид с полиакриловой кислотой.

4. Заключение

Таким образом, в результате самопроизвольной полимеризации α -ГАК с третичными аминами синтезированы растворимые и нерастворимые полиэлектролиты амфотерного характера, обладающие высокой обменной емкостью и регулярной структурой из-за наличия ионогенных групп в каждом элементарном звене. Эти полиэлектролиты можно использовать в процессах флокуляции, экстракции и сорбции веществ из растворов. Кроме того, способность растворимых продуктов самопроизвольной полимеризации структурироваться без какого-либо физического или химического воздействия позволяет рекомендовать их в качестве покрытий, клеев, полупроницаемых мембран. Дальнейшее развитие исследований в этой области как в теоретическом, так и в практическом аспекте, несомненно, приведет к созданию новых композиционных полимеров и сополимеров и совершенствованию практически полезных свойств, а также расширению сферы применения композиционных материалов. Полученные новые модифицированные композиционные материалы будут содержать ковалентные, ионные или координационные связи с солями четвертичных аммониевых оснований. Синтезированные нанокомпозиты приобретают выраженную гидрофобность и повышенную термостойкость по сравнению с сополимером и могут быть использованы для решения проблемы достижения хорошей совместимости органического и неорганического компонентов, обеспечивая проникновение молекул в пространства между силикатными слоями на поверхности частиц наполнителя.

Библиографический список:

1. Джалилов, А.Т. Синтез и свойства реакционноспособных полимеров / А.Т. Джалилов, Ю.А. Малкандуев, А.К. Микитаев – М.: Изд-во РХТУ, 2011. – 282 с.
2. Кириш, Ю.Э. Поли- N -винилпирролидон и другие поли- N -виниламиды / Ю.Э. Кириш. – М.: Наука, 1998. – 252 с.
3. Малкандуев, Ю.А. Исследование оптических свойств водорастворимых электролитов на основе α -аминокислот / Ю.А. Малкандуев, А.А. Кокоева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 637-643. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.637.
4. Дрябина, С.С. Регулирование устойчивости водных дисперсий катионными полиэлектролитами / С.С. Дрябина, Ж.Н. Малышева, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – № 12 (235). – С. 43-59.
5. Воробьева, А.И. Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации / А.И. Воробьева, Ю.А. Прочухан, Ю.Б. Монаков // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2003. – Т. 45. – № 12. – С. 2118-2136.
6. Кокоева, А.А. Кондуктометрический метод определения электропроводности растворов полиэлектролитов / А.А. Кокоева, М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев, М.А. Докшукина // Физико-

- химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 177-183. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.177.
7. **Гришин, Д.Ф.** Синтез поливинилхлорида и сополимеров на его основе в присутствии карбонильных комплексов железа / Д.Ф. Гришин, М.В. Павловская, Е.В. Сазонова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – Вып. 8. – С. 56-63.
8. **Горбунова, М.Н.** Сополимеризация *N*-винилпирролидона с новыми аллиловыми мономерами / М.Н. Горбунова // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – № 8. – С. 1324-1329.
9. **Martin, D.** Polyelectrolytes derived from electron beam-induced polymerization / D. Martin, E. Cirstea, D. Ighigeanu et al. // Vacuum. – 2005. – V. 77. – I. 4. – P. 475-484. DOI: 10.1016/j.vacuum.2004.09.007.
10. **Альмова, А.А.** *N,N*-диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе / А.А. Альмова, М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Н.А. Сивов, Ю.А. Малкандуев // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2012. – № 3. – С. 53-58.
11. **Малкандуев, Ю.А.** Химические превращения сополимеров α -галоидов акриловой кислоты с *N*-винилпирролидоном / Ю.А. Малкандуев, М.Б. Бегиева, А.А. Кокоева и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 845-852. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.845.
12. **Safaev, U.A.** Synthesis and use of polymeric quaternary salt of dimethylaminoethylmethacrylate with allyl chloroacetate / U.A. Safaev, Sh.F. Khodjaev, F.U. Safaev // European Applied Sciences (Germany, Stuttgart). – 2015. – № 7. – P. 70-73.
13. **Zhang, K.** Stable organic radical polymers: synthesis and applications / K. Zhang, M.J. Monteiro, Z. Jia // Polymer Chemistry. – 2016. – V. 7. – I. 36. – P. 5589-5614. DOI: 10.1039/C6PY00996D.
14. **Каргин, В.А.** Полимеризация 4-винилпиридина на полистиролсульфокислоте / В.А. Каргин, В.А. Кабанов, О.В. Каргина // Доклады АН СССР. – 1965. – Т. 161. – № 1. – С. 1131-1134.

References:

1. Dzhililov A.T., Malkanduev Yu.A., Mikitaev A.K. *Sintez i svoystva reaktsionnosposobnykh polimerov* [Synthesis and properties of reactive polymer]. Moscow, Mendelev University of Chemical Technology of Russia Publ., 2011, 282 p. (In Russian).
2. Kirsh Yu.E. *Poli-N-vinilpirrolidon i drugie poli -N-vinilamidy* [Poly-N-vinylpyrrolidone and other poly-N-vinyl amides]. Moscow, Nauka Publ., 1998, 252 p. (In Russian).
3. Malkanduev Yu.A., Kokoeva A.A. Issledovanie opticheskikh svoystv vodorastvorimyykh elektrolitov na osnove α -aminokislot [Investigation of optical properties of water-soluble electrolytes based on α -amino acids], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2020, issue 12, pp. 637-643. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.637. (In Russian).
4. Dryabina S.S., Malysheva Zh.N., Navrotskii A.V., Novakov I.A. Regulirovanie ustoichivosti vodnykh dispersii kationnymi polielektrolitami [Regulation of the stability of aqueous dispersions by cationic polyelectrolytes], *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Volgograd State Technical University], 2019, no. 12 (235), pp. 43-59. (In Russian).
5. Vorob'eva A.I., Prochukhan Yu.A., Monakov Yu.B. Free-radical polymerization of allyl compounds, *Polymer Science. Series C*, 2003, vol. 45, no. 1, pp. 1-16.
6. Kokoeva A.A., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A., Dokshukina M.A. Konduktometricheskii metod opredeleniya ehlektroprovodnosti rastvorov polielektrolitov [Conductometric method for determining the conductivity of polyelectrolyte solutions], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, issue 11, pp. 177-183. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.177. (In Russian).
7. Grishin D.F., Pavlovskaya M.V., Sazonova E.V. [Synthesis of polyvinyl chloride and its copolymers in presence of carbonyl complexes of iron], *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya* [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology], 2014, vol. 57, issue 8, pp. 56-63. (In Russian).
8. Gorbunova M.N. Copolymerization of *N*-vinylpyrrolidone with new allyl monomers, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, issue 8, pp. 1429-1434. DOI: 10.1134/S1070427210080203.
9. Martin D., Cirstea E., Ighigeanu D. et al. Polyelectrolytes derived from electron beam-induced polymerization, *Vacuum*, 2005, vol. 77, issue 4, pp. 475-484. DOI: 10.1016/j.vacuum.2004.09.007.
10. Al'mova A.A., Begieva M.B., Kharaev A.M., Sivov N.A., Malkanduev Yu.A. *N,N*-diallilaminoethanovaya kislota i polimery na ee osnove [*N,N*-diallylaminoethanoic acid and polymers based

on it], *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Severo-Kavkazskij region. Estestvennye nauki [Bulletin of higher education institutes. North Caucasus region. Natural sciences]*, 2012, no. 3, pp. 53-58. (In Russian).

11. Malkanduev Yu.A., Begieva M.B., Kokoeva A.A. et al. Khimicheskie prevrashcheniya sopolimerov α -galoidov akrilovoj kisloty s N -vinilpirrolidonom [Chemical transformations of copolymers of acrylic acid α -haloid with N -vinylpyrrolidone], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 845-852. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.845. (In Russian).

12. Safaev U.A., Khodjaev Sh.F., Safaev F.U. Synthesis and use of polymeric quaternary salt of dimethylaminoethylmethacrylate with allyl chloroacetate, *European Applied Sciences (Germany, Stuttgart)*, 2015, no. 7, pp. 70-73.

13. Zhang K., Monteiro M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications, *Polymer Chemistry*, 2016, vol. 7, issue 36, pp. 5589-5614. DOI: 10.1039/C6PY00996D.

14. Kargin V.A., Kabanov V.A., Kargina O.V. Polimerizatsiya 4-vinilpiridina na polistirol'sul'fokislote [Polymerization of 4-vinylpyridine on polystyrene sulfonic acid], *Doklady AN SSSR [Reports of the Academy of Sciences of the USSR]*, 1965, vol. 161, no. 1, pp. 1131-1134. (In Russian).

Short Communication

POLYMERIZATION BY INTERACTION α -HALOACRYLIC ACIDS WITH TERTIARY AMINES

Yu.A. Malkanduev¹, A.A. Kokoeva¹, A.T. Dzhililov²

¹*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov», Russia, Nalchik*

²*Tashkent Research Institute of Chemical Technology, Republic of Uzbekistan, Tashkent region*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.890

Abstract: The results of spontaneous polymerization of α -chloroacrylic and α -bromoacrylic acids with tertiary amines at a low temperature are presented. As a result of spontaneous polymerization during the interaction of α -haloacrylic acids with tertiary amines, polymers containing quaternary ammonium groups are formed. In order to confirm this assumption, nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopic studies of the products of the spontaneous polymerization were carried out. Spontaneous polymerization proceeds, consisting of two stages: the quaternization reaction and the polymerization reaction. The kinetic regularities of the polymerization reaction were studied and it was shown that the quaternization reaction, which is the limiting stage of the spontaneous polymerization process, proceeds according to the S_N2 -mechanism. It has described the first attempts to obtain new nanocomposite materials based on synthesized copolymers and modified montmorillonite. Analysis of the literature data shows that the features of the preparation of nanocomposites based on Na^+ -montmorillonite and water-soluble copolymers have not been previously studied.

Keywords: *polyelectrolytes, chloroacrylic acid, bromoacrylic acid, spontaneous polymerization, polymerization kinetics, quaternary ammonium salts, composite.*

Малкандуев Юсуф Ахматович – д.х.н., профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Кокоева Анета Ахмедовна – к.х.н., сотрудник управления научно-исследовательской и инновационной деятельности, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Джалилов Абдулахат Турапович – д.х.н., профессор, директор ГУП «Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии»

Yusuf A. Malkanduev – Dr. Sc., Professor, Department of Organic Chemistry and High Molecular Compounds, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Aneta A. Kokoeva – Ph. D., Research and Innovation Management Employee, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Abdulakhat T. Dzhililov – Dr. Sc., Professor, Director of the Tashkent Research Institute of Chemical Technology

Поступила в редакцию/received: 10.09.2021; после рецензирования/revised: 10.10.2021; принята/accepted 12.10.2021.