

УДК 541.64:678.745

**ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛАМИНА
И ЕГО АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ**

Ф. Ф. Щербина, И. П. Федорова, Ю. И. Горлов

При изучении реакций полимеризации и сополимеризации аллиламина и его N-ацилпроизводных [1—3] было показано, что с увеличением электроакцепторных свойств заместителя у атома азота наблюдается увеличение выхода полимера. Аналогичное влияние заместителей было ранее отмечено при изучении циклополимеризации N-ацилпроизводных диаллиламина [4]. Авторы работы [4] высказали предположение, что в N-ацилзамещенных диаллиламинах активирована двойная связь. По их мнению, активация аллильной связи вызвана смещением π-электронной плотности под воздействием электроакцепторных заместителей.

Таблица 1
Полимеризация аллиламина и его производных

Мономер	Условия полимеризации	Выход полимера, %	Степень полимеризации	Литература
Аллиламин	γ-Излучение Co^{60} , 900 рад/сек, 1940 Мрад, 52,5°	100	—	[5]
Аллилацетамид	γ-Излучение Co^{60} , 1300 рад/сек, 200 Мрад, 40°	31,9	3	
Аллилхлорацетамид	γ-Излучение Co^{60} , 1300 рад/сек, 200 Мрад, 40°	38,9	4—5	
»	1% ПБ *, 8 час., 90°	7,4	4—5	
Аллилсукицинимид	γ-Излучение Co^{60} , 1300 рад/сек, 50 Мрад, 40°	95,0	7—8	[2]
»	1% ПБ, 8 час., 90°	11,2	7—8	[2]
Аллилфталимид	1% ПБ, 8 час., 90°	14,0	10—11	[2]

* ПБ — перекись бензоила.

В отличие от авторов работы [4] мы считаем, что введение электроакцепторных заместителей к атому азота аллиламина оказывает влияние на соседнюю с ним CH_3 -группу, которая отделяет атом азота от двойной связи и принимает участие в характерных для аллильных соединений реакциях передачи цепи.

Из табл. 1, в которую включены как литературные, так и полученные в настоящей работе данные, видно, что с увеличением электроакцепторных свойств заместителя у атома азота мономеры не только легче вступают в реакцию полимеризации, но и образуют продукты с более высокими степенями полимеризации. Увеличение степени полимеризации является след-

ствием уменьшения способности приведенных в табл. 1 мономеров к реакциям передачи цепи.

Для выяснения вопроса о влиянии электроноакцепторных заместителей у атома азота аллиламина на способность мономеров к передаче цепи и на активность двойной связи в данной работе проведено определение констант передачи цепи при полимеризации стирола в присутствии аллильных мономеров и проведен расчет молекул этих мономеров по методу молекулярных орбиталей в приближении Хюкеля.

В качестве аллильных мономеров были выбраны аллиламин (АА), N-аллилацетамид (AAA) и N-аллилсукцинимид (АСИ). Предварительными

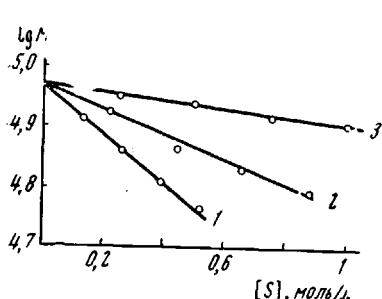


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полистирола от концентрации передатчика цепи:

1 — аллиламин, 2 — N-аллилацетамид, 3 — N-аллилсукцинимид

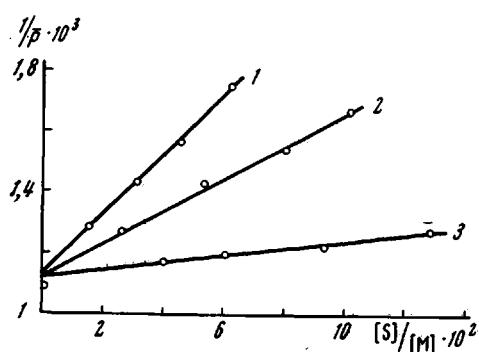


Рис. 2. Зависимость коэффициента полимеризации стирола от соотношения концентраций передатчика цепи и мономера:

1 — аллиламин, 2 — N-аллилацетамид,
3 — N-аллилсукцинимид

опытами было показано, что эти мономеры не сополимеризуются со стиролом, но принимают различное участие в реакциях передачи цепи. На рис. 1 представлена зависимость молекулярного веса полистирола от концентрации передатчика цепи. Угол наклона прямых уменьшается в ряду передатчиков АА — AAA — АСИ, что свидетельствует об уменьшении эффективности передачи цепи с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей.

Для определения констант передачи цепи использовали метод Майо [6], который установил зависимость, связывающую константу передачи цепи со степенью полимеризации мономера

$$1/\bar{P} = 1/\bar{P}_0 + C_s \frac{[S]}{[M]},$$

где $1/\bar{P}$ — средняя степень полимеризации мономера в присутствии передатчика цепи; $1/\bar{P}_0$ — средняя степень полимеризации мономера в отсутствие передатчика цепи; C_s — константа передачи цепи; $[S]$ — концентрация передатчика цепи, моль/л; $[M]$ — концентрация мономера, моль/л.

На рис. 2 представлена зависимость $1/\bar{P} = f \frac{[S]}{[M]}$ по уравнению Майо.

По тангенсу наклона прямых определены константы передачи цепи. Они оказались равны: $C_{sAA} = 9,78 \cdot 10^{-3}$; $C_{sAAA} = 5,16 \cdot 10^{-3}$ и $C_{sACI} = 1,25 \cdot 10^{-3}$. Как известно [7], величина константы передачи цепи зависит от активности радикала, участвующего в передаче цепи, и от энергии связи в передатчике. В исследованном случае активность радикала полистирола во всех опытах постоянная, и изменение константы передачи цепи обусловлено фактически различной величиной энергии С—Н-связи в метиленовой группе аллиламина и его производных.

Квантовохимические расчеты проведены на машине М-20 Института кибернетики АН УССР по программе «Хюкель» [8].

По методу молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля были определены порядки связей между атомами, π -электронные плотности на атомах и индексы свободной валентности. Из данных табл. 2 видно, что электронная плотность на атоме азота в ряду АА — ААА — АСИ понижается, но электронные плотности, индексы свободной валентности и порядки связей, характеризующие аллильную двойную связь, остаются практически постоянными. Приведенные данные дают основание предполагать, что двойная связь заметно не изменяется, т. е. уменьшение электронной плотности на атоме азота не вызывает заметной активации двойной связи.

Таблица 2
Данные расчета по программе «Хюккель»

Рассчитанная величина	Соединение		
	АА	ААА	АСИ
Электронная плотность на γ -углеродном атоме аллильной группы	1,014	1,015	1,015
Электронная плотность на β -углеродном атоме аллильной группы	0,996	0,995	0,995
Порядок связи $\beta-\gamma$	0,978	0,978	0,978
Индекс свободной валентности в γ -положении	0,754	0,754	0,754
Индекс свободной валентности в β -положении	0,547	0,547	0,547
Электронная плотность на атоме азота	1,974	1,840	1,743

Таким образом, установлено, что в ряду аллильных мономеров АА — ААА — АСИ с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей закономерно уменьшается π -электронная плотность на атоме азота, что сопровождается уменьшением константы передачи цепи. Изменение π -электронной плотности на атоме азота не вызывает заметной активации аллильной двойной связи.

Экспериментальная часть

Аллильные мономеры получены по описанным методикам и их константы соответствуют литературным: аллиламин производства ГДР марки «чистый» перегоняли над твердым КОН, т. кип. 54°; N-аллилацетамид — т. кип. 107—108°/10 мм; n_D^{20} 1,4500 [3]; N-аллилхлорацетамид — т. кип. 110—112°/14 мм, n_D^{20} 1,4892 [3]; N-аллилсукцинимид — т. кип. 134—136°/9 мм, n_D^{20} 1,4942 [2]; N-аллилфталимид — т. пл. 69—70° [2]; стирол применяли свежеперегнанный — т. кип. 53°/50 мм, n_D^{20} 1,5470. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) дважды перекристаллизовывали из метанола, т. пл.

Таблица 3
Полимеризация стирола в присутствии передатчика цепи

Система	Выход полимера, %	[M], моль/л	[S], моль/л	\bar{P}
Стирол	7,66			915
Стирол — АА	7,73	8,634	0,129	781
	7,64	8,548	0,263	700
	7,44	8,467	0,388	632
	7,13	8,385	0,513	568
Стирол — ААА	6,41	8,548	0,220	785
	7,05	8,385	0,440	700
	6,28	8,328	0,660	650
	6,05	8,271	0,880	600
Стирол — АСИ	6,84	8,505	0,250	860
	7,41	8,303	0,500	837
	7,50	8,109	0,750	819
	7,05	7,926	0,000	781

103° с разложением. Для вискозиметрических измерений применяли высушенный и перегнанный толуол.

Полимеризацию аллильных мономеров проводили в массе в атмосфере аргона в присутствии 1% перекиси бензоила и на установке Со⁶⁰ УКП-30 000. Полимеры осаждали в эфир и очищали двукратным переосаждением. Молекулярный вес продуктов полимеризации определяли методом криоскопии в диоксане и формамиде.

Определение констант передачи цепи. Стирол с передатчиками цепи и без них полимеризовали в запаянных ампулах в атмосфере аргона при 60 ± 0,1°. В качестве инициатора полимеризации применяли ДАК (0,2% от веса стирола). Продолжительность полимеризации изменяли так, чтобы выход полистирола был ниже 10%. Данные по полимеризации стирола приведены в табл. 3.

Полистирол осаждали в метиловый спирт, тщательно промывали на фильтре и сушили до постоянного веса. Вязкости растворов полистирола в толуоле определяли в вискозиметре Уббелоде при 25 ± 0,1°. Молекулярный вес вычисляли по формуле [9]

$$[\eta] = 1,8 \cdot 10^{-4} M^{0.72}$$

Величина $1/P_0$, определенная экстраполяцией прямых к нулевой концентрации передатчика цепи (рис. 2), находится в пределах $(1,12-1,14) \cdot 10^{-3}$, что близко к значению $1,08 \cdot 10^{-3}$, найденному экспериментально при полимеризации без передатчика цепи. Эти данные свидетельствуют о том, что условия опытов отвечают требованиям применимости метода Майо.

Выводы

1. Определены константы передачи цепи при полимеризации стирола в присутствии аллиламина, N-аллилацетамида и N-аллилсукцинимида. Константы передачи цепи равны: $9,78 \cdot 10^{-3}$ для аллиламина, $5,16 \cdot 10^{-3}$ для N-аллилацетамида и $1,25 \cdot 10^{-3}$ для N-аллилсукцинимида.

2. Проведен расчет по методу МОХ молекул аллиламина, N-аллилацетамида и N-аллилсукцинимида.

3. Показано, что введение электроноакцепторных заместителей к атому азота аллиламина оказывает влияние на константу передачи цепи.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР
Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
27 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Щербина, И. П. Федорова, Высокомолек. соед., 7, 1549, 1965.
2. Ф. Ф. Щербина, И. П. Федорова, Высокомолек. соед., А9, 1321, 1967.
3. Ф. Ф. Щербина, И. П. Федорова, А. П. Иванов, Высокомолек. соед., А9, 2615, 1967.
4. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джагаян, А. В. Мушегян, Высокомолек. соед., 5, 854, 1963.
5. С. А. Долматов, Л. С. Полак, Нефтехимия, 3, 683, 1963.
6. R. A. Gregg, R. F. Mayo, J. Amet. Chem. Soc., 75, 3530, 1950.
7. Р. Хувиник, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, изд-во «Химия», 1965, т. I, стр. 210.
8. Ю. А. Кругляк, Б. Н. Пшеничный, В. С. Квакуш, Ю. И. Горлов, Ж. структ. химии, 6, 904, 1965.
9. U. Bianchi, V. Magnasco, J. Polymer Sci., 41, 177, 1959.

CHAIN TRANSFER AT POLYMERIZATION OF ALLYLAMINE AND ITS ACYLDERIVATIVES

F. F. Shcherbina, I. P. Fedorova, Yu. I. Gorlov

Summary

Chain transfer constants at polymerization of styrene in presence of allylamine, N-allylacetamide and N-allylsuccinimide have been determined. The structure of the molecules of the chain transfer agents has been calculated on molecular orbitals method. Introduction of electrodonor substituents into allylamine molecule effects chain transfer constant.