ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXX 1988 № 4

УДК 541(127+64):542.952

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N, N-ДИАЛКИЛ-N, N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙГАЛОГЕНИДОВ

Кабанов В. А., Топчиев Д. А.

Обзор

Сделан обзор работ по исследованию кинетики радикальной полимеризации мономерных четвертичных солей диаллилового ряда: N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов в водных, водноспиртовых и спиртовых средах и механизма осуществления отдельных стадий полимеризации. Отмечено, что присутствие ионогенных групп в молекулах выбранных диаллиловых мономеров позволяет подавить деградационную передачу цепи на мономер, характерную для аллиловых мономеров, и тем самым обеспечить протекание этих реакций с высокими скоростями с образованием высокомолекулярных продуктов. Обсужден механизм, объясняющий это явление и приведены его экспериментальные подтверждения. Приведены значения констант эффективной передачи цепи на мономер. Показано, что обнаруженное резкое и нелинейное возрастание начальной скорости полимеризации с увеличением исходной концентрации мономера обусловлено соответствующим падением элементарной константы скорости бимолекулярного обрыва цепей при увеличении вязкости мономерного раствора. В результате проведенных систематических исследований разработаны кинетические основы соответствующих полимеризационных процессов.

Сферы применения синтетических полиэлектролитов в последние годы непрерывно расширяются. Отсюда формулируются задачи получения полиэлектролитов (гомополимеров и сополимеров) заданного химического состава, строения и ММ. Это в свою очередь стимулирует исследования в области синтеза ионогенных полимеров как новыми, так и традиционными способами.

Один из традиционных способов получения полиэлектролитов — радикальная полимеризация и сополимеризация ионогенных мономеров. Систематические количественные исследования радикальной полимеризации широкого круга ионогенных виниловых мономеров [1, 2] показали, что особенности этих процессов часто не укладываются в рамки классического описания «обычных» радикальных реакций [3]. Вместе с тем учет и целенаправленное использование обнаруженных особенностей открывает дополнительные возможности управления синтезом соответствующих полиэлектролитов [1].

Проблема вовлечения в радикальную полимеризацию ионогенных мономеров аллилового ряда сопряжена с хорошо известными ограничениями, обусловленными реакцией деградационной передачи цепи (ДПЦ) на мономер, которая характерна для всех изученных аллиловых соединений. Преодоление этих ограничений, вообще говоря, отчасти возможно путем использования комплексообразователей [4], но при этом, естественно, неизбежны препаративные, а в случае больших объемов производства — технологические затруднения.

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

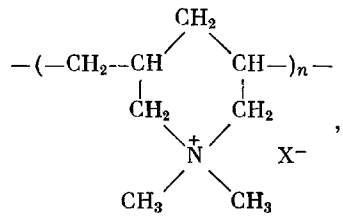
К числу таковых принадлежат мономеры ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов (ДАДААГ). При их радикальной полимериза-

ции образуются поликатионы циклолинейного строения с ММ, значительно более высокими по сравнению с продуктами полимеризации аналогичных моноаллиловых мономеров [8]. Полимеры ДАДААГ обладают рядом практически ценных свойств [9]. Подобно другим водорастворимым или водонабухающим полимерам поликатионной природы они используются в качестве коагулянтов и флокулянтов, структураторов почв, компонентов интерполиэлектролитных комплексов, для получения анионообменных смол и т. д. [10].

В последние 10 лет авторы и их сотрудники, а также ряд исследователей за рубежом обратились к подробному изучению радикальной полимеризации ДАДААГ с целью разработки процессов направленного синтеза соответствующих полимеров и, прежде всего, наиболее важного и доступного из них — поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (**ПДМДААХ**).

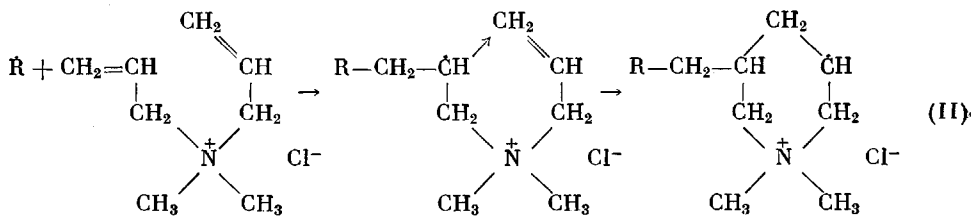
До начала исследований, которые суммированы в предлагаемом обзоре, количественная информация о кинетике и детальном механизме полимеризации ДАДААГ в литературе практически отсутствовала.

Интересно отметить, что в первых работах продукту полимеризации N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (**ДМДААХ**) априори приписывали структуру звена



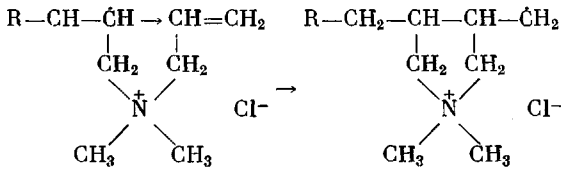
(I)

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



(II)

Такое предположение выглядело совершенно естественным, так как радикал, образующийся в результате внутримолекулярного элементарного акта, изображенного на приведенной схеме, более стабилен, нежели радикал, образующийся при другом мыслимом способе внутримолекулярной атаки двойной связи

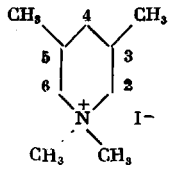
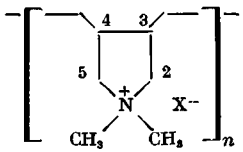
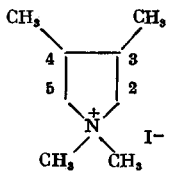
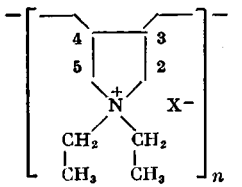


(III)

Много лет спустя, однако, методом ЯМР ^{13}C было показано, что на самом деле в акте внутримолекулярного роста цепи все же реализуется схема (III), т. е. происходит образование пятичленных циклических структур в циклолинейных цепях ПДАДААГ [11, 12]. В рамках теории идеальной радикальной реакционной способности этот факт следует рассматривать как аномалию. Авторы настоящего обзора с сотр. изучили методом спектроскопии ЯМР ^{13}C строение целого ряда поличетвертичных солей из семейства ПДАДААГ. Показано, что во всех случаях (для всех синтезированных поличетвертичных солей) образующиеся при полимеризации макромолекулы независимо от исходной концентрации мономера,

Таблица 1

Хим. сдвиги ^{13}C полидиалкилдиаллиламмониевых солей и модельных соединений

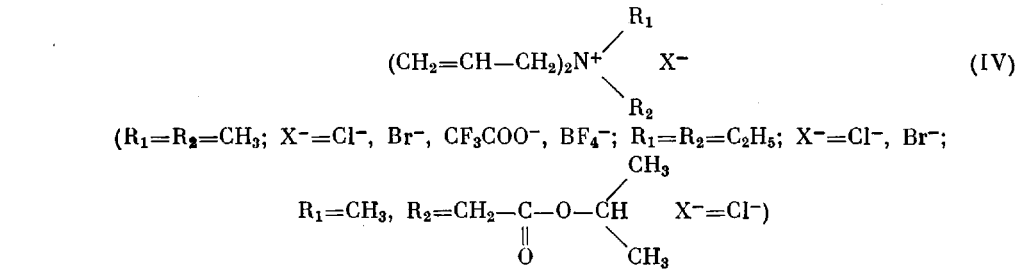
Модельные * соединения	Атом углерода	δ_C, м.д.		Полимеры **	Атом углерода	δ_C, м.д.	
		цис	*транс*			*цис*	*транс*
	4	40,3	37,2		2,5	71,2	71,7
	3,5	23,5	26,3		3,4	39,6	44,0
	2,6	70,4	70,1		CH_2	27,1 55,1	31,1
	CH_3	20,2 51,1	20,9		$\overset{+}{N}-CH_3$		55,7
	$\overset{+}{N}-CH_3$		57,3			53,4	
		59,3					
	2,5	73,9	75,0		2,5	66,8	67,8
	3,4	34,9	41,1			39,1	43,6
	CH_3	14,6 55,1	16,6		3,4	38,6	43,3
	$\overset{+}{N}-CH_3$		57,3		CH_2	27,1	30,3
		56,4					29,9
					$\overset{+}{N}-CH_2$	58,3 55,0	
					$\overset{+}{N}-CH_2-CH_3$	9,1 8,4	8,8

* Сдвиги ^{13}C определены относительно диоксана как внутреннего стандарта.

** Сдвиги ^{13}C определены относительно CH_3OD как внешнего стандарта по формуле $\delta_{CH_3OД} = \delta_{ТМС} + 49{,}5$ м.д.

природы N-алкильного заместителя и противоиона или природы растворителя содержат практически только пятичленные циклические фрагменты в циклолинейных цепях (табл. 1) [13].

Остается допустить, что причина наблюдаемой аномалии состоит в том, что элементарный акт (III) стерически значительно более выгоден по сравнению с элементарным актом (II). Для проведения систематического исследования был синтезирован представительный ряд ДАДААГ [14—18] и определены условия, в которых их радикальная полимеризация



(IV)

протекает с заметными скоростями (табл. 2). Полимеризацию, как правило, инициировали термораспадом персульфата аммония (ПСА) или ДАК. Показана также возможность эффективного фотоинициирования [19]. Кинетику полимеризации в водных, метанольных и водометанольных растворах мономерных четвертичных солей ([М]=0,1—5,0 моль/л) измеряли дилатометрическим методом (обычная и ртутная дилатометрия) при 50—75° [18, 20, 24], а также денситометрическим методом при 35° [23, 25—27].

Изучение начальной стадии полимеризации при значениях конверсии мономера в полимер, не превышающих 3—5%, показало, что во всех случаях (даже при [М]=5,0 моль/л) реакция протекает гомогенно и полностью ингибируется эффективными ингибиторами — стабильными иминоксильными радикалами. Спонтанной полимеризации в отсутствие радикального инициатора в условиях опытов не наблюдали.

Было найдено, что скорость полимеризации ДАДААГ в широком интервале концентраций мономеров характеризуется половинным порядком по концентрации радикальных инициаторов ([ПСА] и [ДАК]=$1\cdot10^{-4}$—$5\cdot10^{-3}$ моль/л). Половинный порядок по концентрации инициатора свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей и определенно указывает на отсутствие в данном случае существенного вклада деградационной передачи цепи на мономер. Последнее отличает этот процесс от полимеризации моноаллиловых мономеров, для которых порядок скорости по инициатору близок к первому именно вследствие гибели кинетических цепей по механизму ДПЦ.

Зависимости начальной скорости полимеризации ДМДААХ N,N-диэтил-N,N-диаллиламмонийхлорида (ДЭДААХ) и N,N-диаллил-N-метил-N-

Таблица 2

Влияние природы мономера на начальную скорость полимеризации
([ПСА]=$5\cdot10^{-3}$ моль/л, 60°, водные растворы)

Мономер *	v (моль/л·с) при исходной концентрации мономеров, моль/л		
	1,0	2,0	3,0
ДМДААБФ	–	$1{,}5\cdot10^{-4}$	–
ДМДААХ	$4{,}8\cdot10^{-5}$	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$3{,}1\cdot10^{-4}$
ДЭДААХ	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$6{,}1\cdot10^{-5}$	$2{,}0\cdot10^{-4}$
ДМДААТФА	–	$6{,}6\cdot10^{-5}$	–
ДМДААБ	$1{,}9\cdot10^{-6}$	$1{,}3\cdot10^{-5}$	–
ДЭДААБ **	$1{,}1\cdot10^{-6}$	–	–
ДАМИПХ	$3{,}8\cdot10^{-5}$	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$3{,}4\cdot10^{-4}$

* БФ=BF_4, ТФА=CF_3COO, Б=Br.
** [ПСА]=$9\cdot10^{-3}$ моль/л.

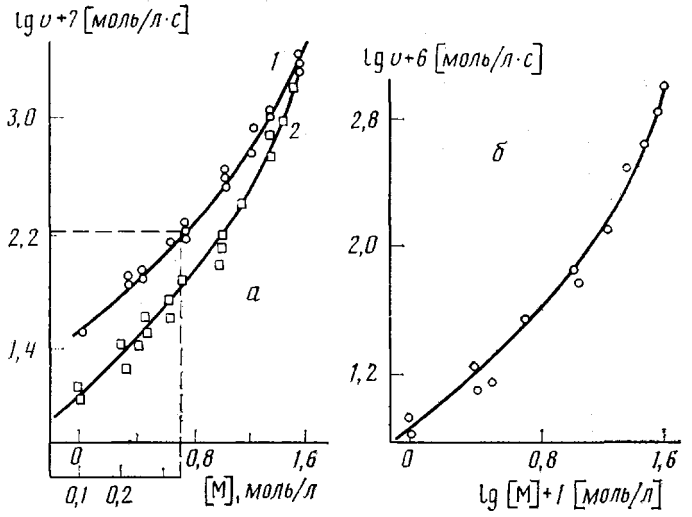


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации от исходной концентрации ДМДААХ (*1*) и ДЭДААХ (*2*) в водном растворе (*а*) и ДМДААХ в метаноле (*б*). Здесь и на рис. 2, 4, 5, 7 и 8 [ПСА]$_0$ = $=5\cdot10^{-3}$ моль/л, 60°

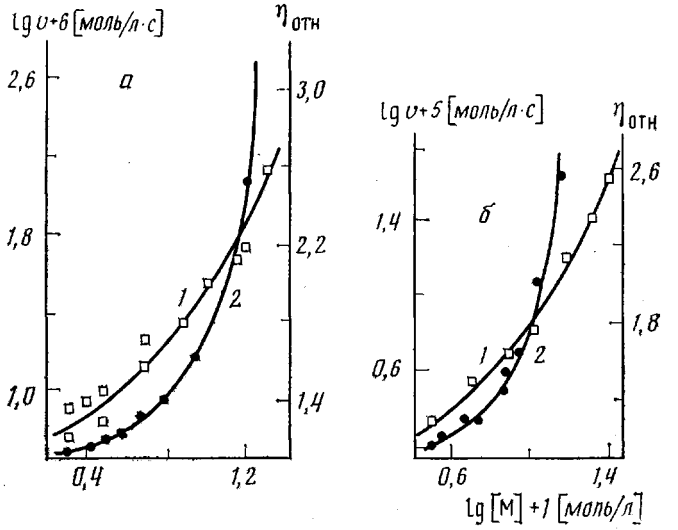


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации ДАМИПХ (*1*) и относительной вязкости (*2*) исходных водных (*а*) и метанольных растворов (*б*) от концентрации мономера

карбизопропилоксиметиламмонийхлорида (**ДАМИПХ**) от концентрации мономеров оказались существенно нелинейны. Реакция характеризуется переменным порядком по мономеру, превышающим первый (рис. 1, 2). Аналогичные данные были получены для ДМДААХ Райнишем с сотр. [28]. Эти результаты также свидетельствуют о практическом отсутствии ДПЦ на мономер (в противном случае порядок скорости реакции по мономеру был бы близок к 0). Линейность зависимостей $1/\bar{P}$ от приведенной скорости полимеризации свидетельствует о применимости классического уравнения Майо

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_0 v}{k_p^0 [M]^2} + c_м, \qquad (1)$$

($\bar{P}$ — среднечисленная степень полимеризации; v — начальная скорость полимеризации; $c_м$ — константа передачи цепи на мономер; k_p — константа скорости роста цепи; k_0 — константа скорости бимолекулярного обры-

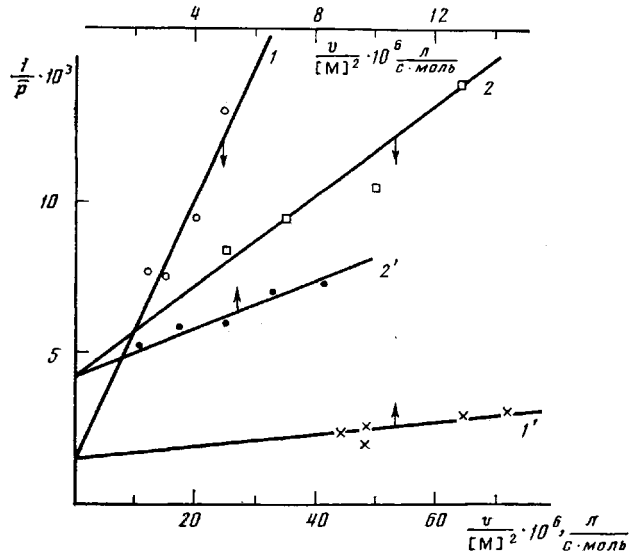


Рис. 3. Зависимость обратной степени полимеризации от приведенной скорости полимеризации ДМДААХ в водных растворах при концентрации мономера 1 (*1*, *1'*) и 2 (*2*, *2'*) моль/л и температуре 18 (*1*, *2*) и 40,5° (*1'*, *2'*)

ва) и означает также, что в исследованном диапазоне концентраций инициатора можно пренебречь реакцией передачи цепи на инициатор (рис. 3).

Относительно низкие значения константы передачи цепи на мономер $c_м = k_м/k_р$ ($k_и$ – константа скорости передачи цепи на мономер), определенные из зависимостей средней степени полимеризации от скорости полимеризации, которую варьировали изменением исходной концентрации инициатора (табл. 3), свидетельствуют о принципиальной возможности получения ПДАДААГ с весьма высокими значениями ММ в отличие от полимеризации моноаллиловых мономеров.

Для выяснения причин нелинейного возрастания начальной скорости полимеризации с увеличением концентрации мономера (рис. 1, 2), необходимо оценить сравнительный вклад скоростей отдельных элементарных стадий в изменение общей скорости полимеризации. Методом ингибиторов на примере ДМДААХ показано, что скорость инициирования практически не изменяется в исследованном интервале концентраций мономера. Следовательно, нелинейное увеличение скорости полимеризации происходит в результате возрастания отношения элементарных констант скоростей роста и обрыва цепей ($k_р/k_0^{0,5}$). Найдено, что изменение pH и ионной силы растворов (добавление низкомолекулярных неполимеризующихся солей) не влияет заметным образом на начальную скорость полимеризации ДАДААГ.

Таблица 3

Эффективные константы передачи цепи на мономер $c_м$ при полимеризации ДМДААХ и ДЭДААХ в водных растворах

T°	$[M]_{исх}$, моль/л	$c_м \cdot 10^3$		T°	$[M]_{исх}$, моль/л	$c_м \cdot 10^3$	
		ДМДААХ	ДЭДААХ			ДМДААХ	ДЭДААХ
18	1,0	1,5	–	60	1,0	12,5	32,1
	2,0	1,4	–		2,0	11,5	29,6
					3,0	12,0	32,5
40,5	1,0	4,2	–				
	1,0	4,2	–				
	2,0	4,2	–				

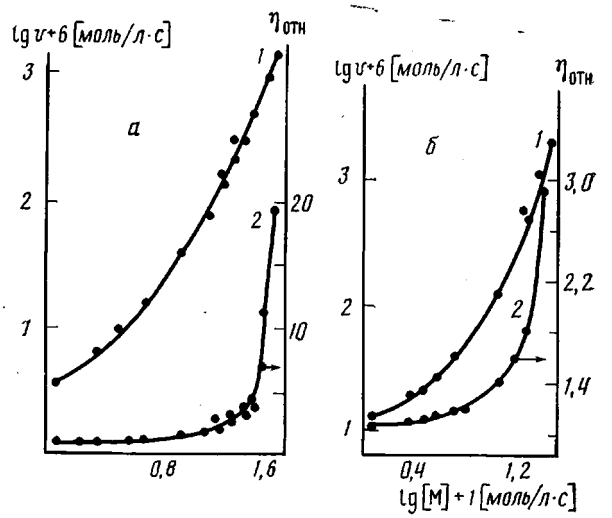


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации (*1*) и относительной вязкости (*2*) водных растворов ДМДААХ (*а*) и ДЭДААХ (*б*) от концентрации мономера

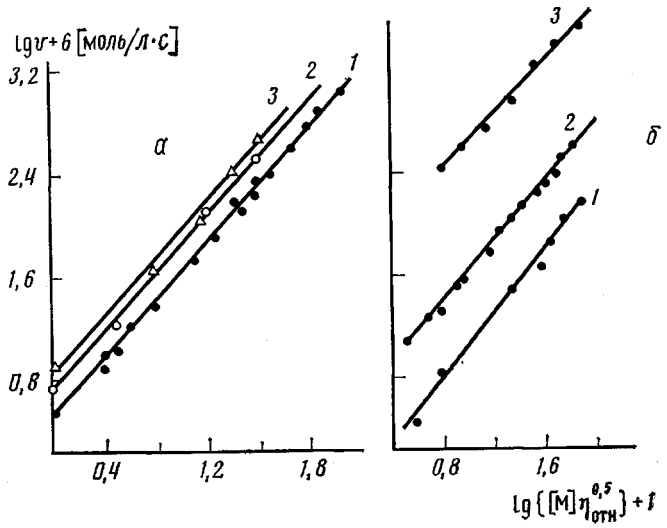


Рис. 5. Зависимость $\lg v$ от $\lg\{[M]\eta_{отн}^{0,5}\}$ при полимеризации ДМДААХ (*а*), ДЭДААХ и ДАМИПХ (*б*). *а*: ДМДААХ: *1* – водный раствор, *2* – водно-метанольный раствор; *3* – метанольный раствор; *б*: *1* – ДЭДААХ, водный раствор; *2* – ДАМИПХ, водный раствор; *3* – ДАМИПХ, метанольный раствор

При исследовании сополимеризации ДМДААХ с акриловой кислотой (АК) в водных растворах (pH 2) было показано, что при фиксированном мольном составе исходной мономерной смеси состав образующегося сополимера не зависит от исходной концентрации ДМДААХ (в интервале концентраций ДМДААХ 1,0—3,0 моль/л, 60° [16, 20]). Эти данные, скорее, свидетельствуют в пользу независимости k_p от начальной концентрации мономера, или, во всяком случае, не согласуются с противоположным утверждением. Существенно также, что при гомополимеризации ДМДААХ и ДЭДААХ увеличение исходной концентрации мономера (от 1,0 до 3,0 моль/л) практически не влияет на экспериментально определяемую величину $c_м$. Эти данные также свидетельствуют в пользу независимости k_p от концентрации мономеров.

Можно предположить, что нелинейное возрастание начальной скорости полимеризации при увеличении исходной концентрации мономера обусловлено падением константы скорости элементарной реакции бимолекулярного обрыва цепей k_0.

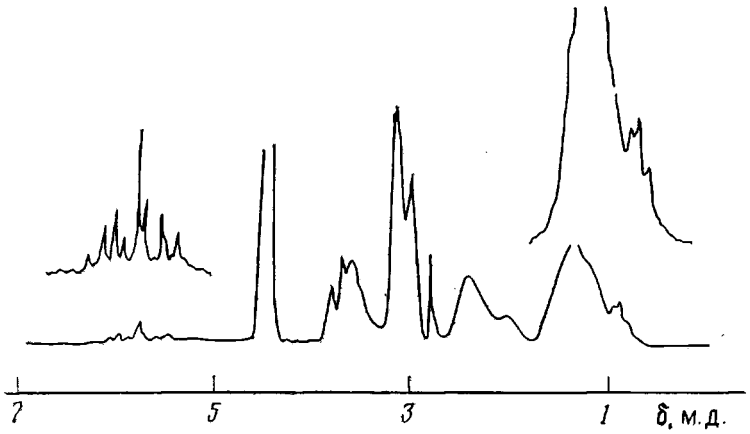


Рис. 6. Спектр ЯМР ^{1}H (100 накоплений) образца ПДМДААХ, полученного при полимеризации ДМДААХ в водном растворе. [М]=2,5 моль/л, 80°, инициатор ПСА

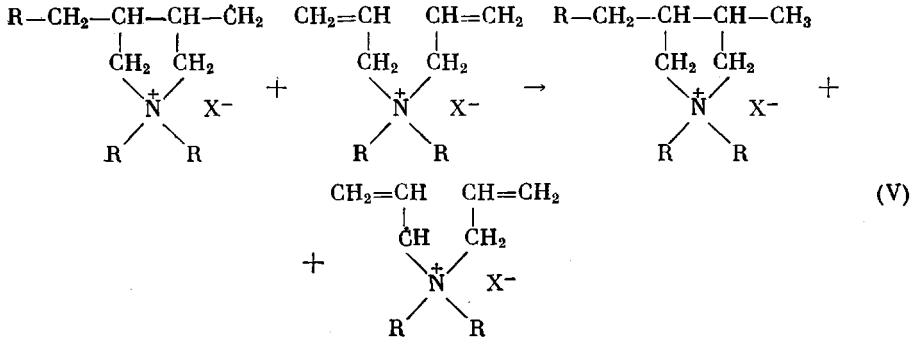
В процессах радикальной полимеризации уменьшение k_0 обычно связывают с увеличением вязкости реакционной системы. В литературе имеются указания на возможность диффузионного контроля реакции обрыва цепей, начиная уже с самых малых конверсий, за счет вязкости, создаваемой в исходной реакционной системе самим мономером [29]. В связи с этим представляло интерес установить характер зависимости макроскопической вязкости исходных растворов исследуемых мономеров от их концентрации. Из данных, приведенных на рис. 2 и 4, и в самом деле следует, что относительная вязкость рассматриваемых мономеров в различных по природе растворителях с увеличением концентрации мономеров резко возрастает. Если предположить, что в исследуемых системах константа k_0, действительно, зависит от вязкости раствора мономера, то в соответствии с представлениями Норта должно соблюдаться соотношение $k_0 \sim \eta^{-1}$ [30]. Тогда скорость полимеризации должна описываться кинетическим соотношением

$$v \sim v_и^{0,5} \eta^{0,5} [M] \qquad (2)$$

Экспериментальные данные по зависимости начальной скорости полимеризации ряда ДАДААГ от исходной концентрации мономера были обработаны в координатах соотношения (2). Действительно, оказалось, что соответствующие кривые спрямляются в координатах $\lg v_р - \lg \{[M]\eta_{отн}^{0,5}\}$ (рис. 5).

Из приведенных графиков следует, что при учете вязкостного фактора реакция на самом деле характеризуется первым порядком по концентрации мономера во всем исследуемом интервале концентраций. Таким образом, соотношение (2) позволяет с точностью до множителя описывать начальную стадию полимеризации диалкилдиаллиламмониевых солей.

Рассмотрим теперь возможные причины отсутствия ДПЦ на мономер. Этот факт отнюдь не тривиален. Действительно, элементарный акт передачи цепи на мономер, скорее всего, протекает по схеме



(V)

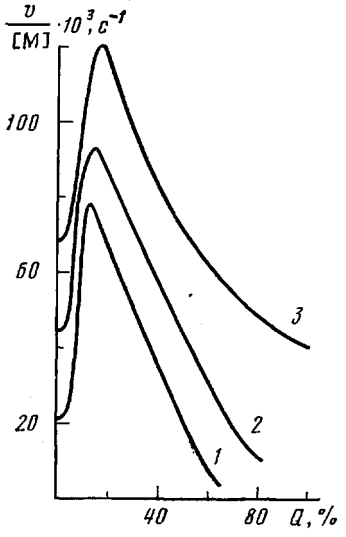


Рис. 7

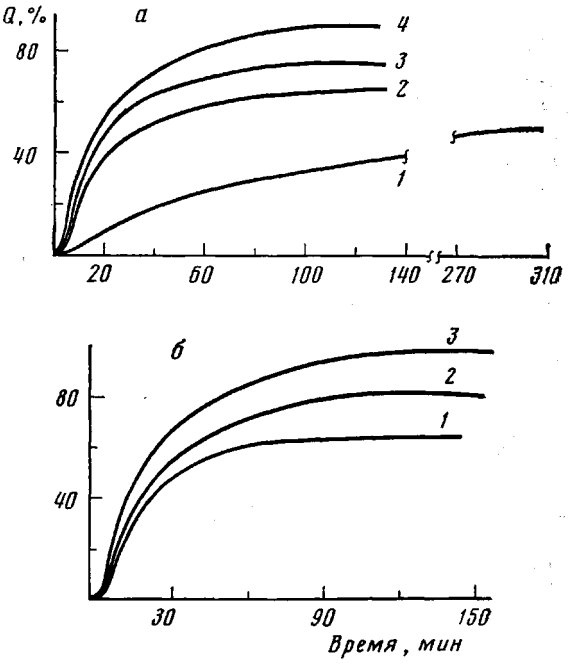
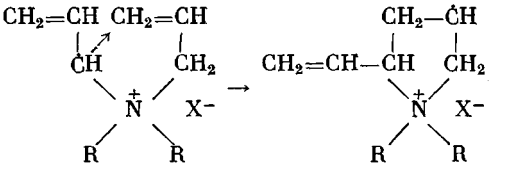


Рис. 8

Рис. 7. Изменение приведенной скорости полимеризации ДМДААХ в воде с конверсией. [М]=4,97 (*1*); 5,13 (*2*) и 5,53 моль/л (*3*)

Рис. 8. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации ДМДААХ в воде: *а* – 50 (*1*), 60 (*2*), 70 (*3*) и 80° (*4*), [М]=5,0 моль/л; *б* – концентрация мономера 4,97 (*1*); 5,13 (*2*) и 5,53 моль/л

Образующиеся в результате подобных актов мономерные аллильные радикалы существенно менее активны (более стабильны), чем радикалы роста цепи, вследствие делокализации электрона на сопряженной двойной связи. Поэтому вероятность рекомбинации аллильных радикалов передачи априори значительно выше вероятности их присоединения к двойной связи другой молекулы мономера, т. е. регенерации цепи по бимолекулярному механизму. Однако нужно учесть, что в данном случае имеется еще и возможность внутримолекулярной регенерации цепей путем присоединения мономолекулярного радикала к имеющейся в нем самом второй двойной связи [31, 32]



(VI)

Такой акт внутримолекулярного продолжения цепи стерически выгоден и даже, несмотря на малую активность аллильных радикалов, может протекать с гораздо большей скоростью, чем их бимолекулярная рекомбинация.

Результаты, согласующиеся со схемой (VI), были получены при изучении строения полимеров, образующихся при повышенной температуре, когда относительный вклад реакции передачи на мономер возрастает. Методами спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C в макромолекулах ПДМДААХ обнаружены концевые двойные связи и концевые $-CH_3$-группы [13, 16]. В спектре ^{13}C ЯМР указанного образца ПДМДААХ присутствуют сигналы малой интенсивности с хим. сдвигами δ_C 13,2 (концевая группа CH_3); 125,2 и 129,7 м.д. (концевая группа CH_2=CH–). В спектре ^{1}H также было обнаружено наличие сигналов концевых метильных и групп CH_2=CH

при δ_H соответственно 1,15 и 5,66—6,30 м.д. (рис. 6, подспектр типа ABC).

Приведенный выше материал, как уже отмечалось, относится к исследованию радикальной полимеризации ДАДААГ в условиях квазистационарного состояния, т. е. до малых степеней конверсии мономера в полимер. Для разработки технологичных методов синтеза поличетвертичных солей необходимы также и сведения о кинетике полимеризации соответствующих мономеров вплоть до высоких степеней конверсии.

Такие исследования были проведены с помощью калориметрического метода [33, 34]. Использование калориметрического метода позволяет получать достаточно точную и воспроизводимую количественную информацию о кинетике глубокой полимеризации ДМДААХ в водных растворах в температурном интервале 50—80° при исходной концентрации мономера [M]$\geqslant$4,0 моль/л, т. е. лишь в довольно концентрированных растворах. На рис. 7, 8 приведены типичные калориметрические кривые полимеризации ДМДААХ в водных растворах. Видно, что используемый метод позволяет количественно фиксировать все основные характеристические участки кинетической кривой: участок, предшествующий ускорению реакции, область гель-эффекта, область медленной дополимеризации. По данным калориметрии определен тепловой эффект полимеризации ДМДААХ, который оказался равным 65 кДж на одну двойную связь.

В сополимеризации ДАДААГ ведут себя подобно виниловым мономерам. Изучены реакции радикальной сополимеризации ДМДААХ с акриловой и метакриловой кислотами в водных растворах в условиях малых конверсий мономеров в сополимер [16, 20, 35, 36]. Показано, что во всех случаях образующиеся сополимеры обогащены звеньями более активного акрилового сомономера. Методами Майо — Льюиса и Файнемана — Росса определены значения эффективных констант сополимеризации. Например, в случае пары сомономеров ДМДААХ — МАК они составили r_1=0,1±0,01 и r_2=2,0±0,4 (H_2O, 60°).

Показана также возможность получения привитого сополимера целлюлозы и ДМДААХ [37, 38].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кабанов В. А., Топчиев Д. А.* Полимеризация ионизующихся мономеров. М., 1975.
2. *Кабанов В. А., Топчиев Д. А.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1324.
3. *Багдасарьян Х. С.* Теория радикальной полимеризации. М., 1966.
4. *Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987.
5. *Butler G. B., Bunch R. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 3120.
6. *Мацоян С. Г., Погосян Г. М., Джагамян А. О., Мушегян А. Р.* // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 6. С. 854.
7. *Butler G. B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 8. P. 35.
8. *Butler G. B., Angelo R. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 3128.
9. *Hoover M. E.* // J. Macromolec. Sci. Chem. 1970. V. 6. P. 1327.
10. *Бояркина Н. М., Крючков В. В., Пархамович Е. С., Амбург Л. А., Топчиев Д. А., Кабанов В. А.* // Пласт. массы. 1987. № 8. С. 17.
11. *Lancaster J. E., Baccei L., Panzer H. P.* // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1976. V. 14. № 9. P. 549.
12. *Ottenbritte R. M., Shillady D. D.* // Polymeric Amines and Ammonium Salts (IUPAC)/Ed. by Goethals E. J. Oxford; N. Y., 1980. P. 143.
13. *Топчиев Д. А., Нажметдинова Г. Т., Крапивин А. М., Шрейдер В. А., Кабанов В. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 473.
14. *Топчиев 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.
15. *Топчиев Д. А., Бикашева Г. Т., Мартыненко А. И., Капцов Н. Н., Гудкова Л. А., Кабанов В. А.* // Полимерные амины: синтез мономеров, полимеризация и пути использования в народном хозяйстве. М., 1980. С. 114.
16. *Нажметдинова Г. Т.* Дис.... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1983.
17. *Нажметдинова Г. Т., Шрейдер В. А., Топчиев Д. А., Кабанов В. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 5. С. 1024.
18. *Бабаев Н. А., Мартыненко А. И., Оппенгейн В. Д., Крапивин А. М., Эфендиев А. А., Топчиев Д. А.* // Азерб. хим. журн. 1983. № 4. С. 89.
19. *Голубкова Н. А., Мартыненко А. И., Бабаев Н. А., Нечаева А. В., Эфендиев А. А., Топчиев Д. А., Кабанов В. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 485.
20. *Топчиев Д. А., Нажметдинова Г. Т.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 636.

21. *Топчиев Д. А., Нажметдинова Г. Т., Карташевский А. И., Нечаева А. В., Кабанов В. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2232.
22. *Топчиев Д. А., Малкандуев Ю. А., Коршак Ю. В., Микитаев А. К., Кабанов В. А.* // Acta Polymerica, 1985. V. 36. № 7. P. 372.
23. *Бабаев Н. А., Мартыненко А. И., Топчиев Д. А., Кабанов В. А., Вандрэй К., Хан М., Егер В., Райниш Г.* // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 7. P. 396.
24. *Малкандуев Ю. А., Коршак Ю. В., Микитаев А. К., Топчиев Д. А., Кабанов В. А.* // V Междунар. микросимпоз. «Радикальная полимеризация». Уфа, 1984. С. 46.
25. *Мартыненко А. И., Вандрей К., Егер В., Хан В., Топчиев Д. А., Райниш Г., Кабанов В. А.* // V Междунар. микросимпоз. «Радикальная полимеризация». Уфа. 1984. С. 74.
26. *Мартыненко А. И., Вандрей К., Егер В., Хан М., Топчиев Д. А., Райниш Г., Кабанов В. А.* // Acta Polymerica, 1985. V. 36. № 9. P. 516.
27. *Бабаев Н. А., Мартыненко А. И., Топчиев Д. А., Кабанов В. А., Вандрей К., Хан М., Егер В., Райниш Г.* // V Междунар. микросимпоз. «Радикальная полимеризация». Уфа. 1984. С. 22.
28. *Wandrey Ch., Jager W., Reinisch G.* // Acta Polymerica. 1981. V. 32. № 4. P. 197.
29. *Гладышев Г. П., Попов В. А.* Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.. 1974. С. 43.
30. *North A. M., Reed G. A.* // J. Polymer Sci. A-1. 1963. V. 4. P. 1311.
31. *Кабанов В. А., Топчиев Д. А., Нажметдинова Г. Т.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 51.
32. *Кабанов В. А., Топчиев Д. А., Нажметдинова Г. Т.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 9. С. 2146.
33. *Малкандуев Ю. А., Баранчеева В. В., Яновский Ю. Г., Коршак Ю. В., Топчиев Д. А., Виноградов Г. В., Кабанов В. А., Капцов Н. Н.* // Тез. докл. XIII Всесоюз. симпоз. по реологии. Волгоград, 1984. С. 153.
34. *Малкандуев Ю. А.* Дис.... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1986.
35. *Колганова И. В., Шнайдер М. А., Коршунова М. П., Васильева О. В., Яновский Ю. Г., Топчиев Д. А.* // V Междунар. микросимпоз. «Радикальная полимеризация». Уфа, 1984. С. 40.
36. *Колганова И. В.* Дис.... канд. тех. наук. М.: Всесоюз. заоч. ин-т пищ. пр-сти, 1984.
37. *Шкурникова И. С., Пененжик М. А., Вирник А. Д., Топчиев Д. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 4. С. 928.
38. *Шкурникова И. С., Васильченко Е. А., Пененжик М. А., Писманник К. Д., Топчиев Д. А., Вирник А. Д.* // Химия древесины. 1985. № 1. С. 30.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

KINETICS AND MECHANISM OF RADICAL POLYMERIZATION OF N,N-DIALKYL-N,N-DIALLYLAMMONIUM HALIDES

Kabanov V. A., Topchiev D. A.

Summary

Studies of kinetics of radical polymerization of monomer quaternary salts of the diallyl range: N,N-dialkyl-N,N-diallylammonium halides in aqueous, water-alcohol and alcohol media as well as of mechanism of particular stages of polymerization are reviewed. The presence of ionogenic groups in molecules of diallyl monomers permits to depress the degradational chain transfer to monomer characteristic for allyl monomers and as a result to provide the high rate of polymerization and the formation of high-molecular products. The mechanism explaining this phenomenon is discussed and its experimental confirmations are presented. The values of the effective monomer transfer constants are represented. The observed sharp and nonlinear increase of the initial rate of polymerization with increasing of the initial monomer concentration is shown to be related with corresponding drop of the elementary rate constant of bimolecular chain termination with increase of viscosity of the monomer solution. As a result of systematic studies the kinetic basis of corresponding polymerization processes has been worked out.