

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРОВ РЯДА ДИАЛЛИЛАМИНА¹

© 2005 г. Л. М. Тимофеева*, Н. А. Клещева*, Ю. А. Васильева*,
Г. Л. Громова, Г. И. Тимофеева**, М. П. Филатова*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

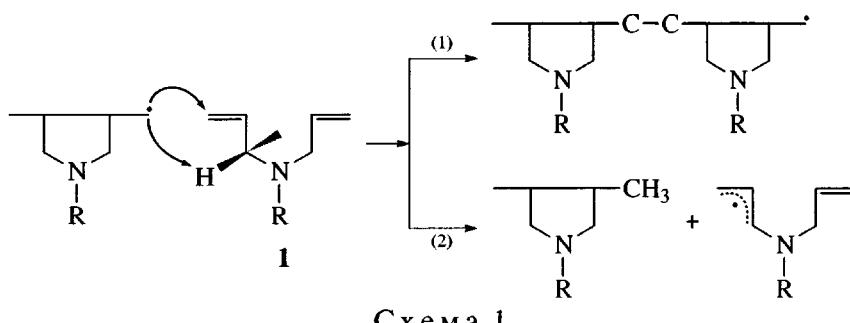
Поступила в редакцию 02.06.2004 г.
Принята в печать 15.12.2004 г.

С помощью полуэмпирических квантово-химических расчетов получены данные о потенциальных энергиях модельных радикальных реакций роста и передачи цепи на мономер при полимеризации мономеров ряда диаллилметиламина; на их основе предложен подход к получению высокомолекулярных полимеров из соединений ряда аллил- и диаллиламина в некватернизованной форме. Синтезированы новые мономерные системы – эквимольные трифторацетатные соли диаллилметиламина и диаллиламина; показано, что в растворах этих солей молекулы мономеров находятся в protonированной форме. Путем радикальной полимеризации получены новые полимеры: вторичные и третичные полиамины – полидиаллиламмониевые соли и их полиоснования с $M_w = (3–6) \times 10^4$ и более. Исследованы механизмы и кинетические особенности полимеризационных процессов; установлено, что обрыв цепи протекает по бимолекулярному механизму, а деградационная передача цепи на мономер трансформируется в эффективную передачу.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что процессы радикальной полимеризации аллильных и диаллильных соединений контролируются реакцией деградационной передачи цепи на мономер, сопровождающейся отрывом по-

движного атома α -водорода аллильной группы мономера. Это приводит к образованию мало реакционноспособных аллильных радикалов передачи, кинетическому обрыву цепи и получению только низкомолекулярных олигомерных продуктов [1–8]:



Здесь R = H и CH₃; реакция (1) – рост цепи, реакция (2) – деградационная передача цепи на мономер.

¹Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32773а).

E-mail: timofeeva@ips.ac.ru (Тимофеева Лариса Матвеевна).

Ранее было показано, что скорость полимеризации аллильных и диаллильных соединений заметно повышается в комплексообразующих и кислых средах, увеличиваясь с ростом протонодонорных свойств кислоты-растворителя и основности мономеров [3–8]. При этом в ряде случаев деградационная передача цепи на мономер может

частично трансформироваться в эффективную передачу [4, 5, 8]. Тем не менее, например, при полимеризации гидрохлорида N,N-диаллил-N-метиламина (1) (соль 1 · HCl) под действием γ -излучения и термического инициирования (30 и 65°C) среднемассовая степень полимеризации (P_w) образцов составляет не более 4–12 [9].

В то же время мономеры ряда диаллиламина (2) в кватернизированной форме – четвертичные соли N,N-диаллил-N,N-диалкиламмония (3) сравнительно легко полимеризуются под действием химических радикальных инициаторов с образованием высокомолекулярных катионных полиэлектролитов [10, 11]. При полимеризации этих мономеров конкурентная способность реакции отрыва атома подвижного водорода значительно уменьшается, а деградационная передача цепи на мономер трансформируется в эффективную передачу [10].

Однако в полимерах, полученных на основе мономеров ряда 3 отсутствуют функциональные группы, способные к различного рода модификациям. Поэтому представляют интерес мономеры ряда 2 и сам диаллиламин. В мономерах ряда 2 и полимерах на их основе заложены хорошие возможности для химической модификации.

В настоящей работе изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований механизмов и кинетических особенностей процессов получения высокомолекулярных полимеров из мономеров ряда диаллиламина в некватернизированной форме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали реагенты отечественного производства квалификации х.ч., за исключением N,N-диаллиламина и персульфата аммония (ПСА) (Германия, ч.д.а.), а также трифтормуксусной кислоты (ТФК) (Германия, “Riedel-de Haën AG”, содержание основного вещества 99%).

Исходные вещества

N,N-Диаллил-N-метиламин (1) получали по известной методике [12] из MeNH₂ и AlCl₃. Хроматографически чистое соединение 1 имело $T_{\text{кип}} = 108\text{--}110^\circ\text{C}$, $n_D^{19} = 1.4308$. Спектр ЯМР ¹H

(1.13 моль/л; Me₂CO-d₆): $\delta = 2.16$ (с, 3H, CH₃N), 2.98 (д, 4H, 2 α -CH₂, $J = 5.89$ Гц), 5.13 (м, 4H, 2 γ -CH₂), 5.78 м.д. (м, 2H, 2 β -CH).

N,N-Диаллиламин (2) перегоняли над NaOH в токе Ar, $T_{\text{кип}} = 110^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ¹H (1.13 моль/л, Me₂CO-d₆, $\delta = 3.20$ (д, 4H, $J = 5.89$ Гц, 2 α -CH₂); 5.12 (м, 4H, 2 γ -CH₂); 5.87 м.д. (м, 2H, 2 β -CH).

Получение мономерных солей

N,N-Диаллил-N-метиламмонийтрифторацетат (1 · ТФК) получали следующим образом. К раствору 29.64 г (0.26 моля) ТФК в 200 мл сухого гексана при $-5\text{--}0^\circ\text{C}$ в токе Ar в течение 1 ч при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 28.86 г (0.26 моля) соединения 1. Выпавшую в виде слегка желтоватого масла соль 1 · ТФК дважды промывали гексаном. Остаток растворителя удаляли на роторном испарителе. Продукт очищали осаждением гексаном из раствора в MeOH. Выход 49.73 г (85%). Состав и структура подтверждены элементным анализом и спектром ЯМР ¹H.

Найдено, %: C 47.75; H 6.08; N 6.79; F 26.03.

Для (C₉H₁₄NO₂F₃)

вычислено, %: C 48.00; H 6.22; N 6.63; F 25.33.

ЯМР ¹H (1.13 моль/л; Me₂CO-d₆): $\delta = 2.78$ (с, 3H, CH₃N), 3.80 (д, 4H, 2 α -CH₂, $J = 6.96$ Гц), 5.53 (м, 4 H, 2 γ -CH₂), 6.03 м.д. (м, 2H, 2 β -CH). Синтезированная соль 1 · ТФК представляет собой при комнатной температуре прозрачную маслянистую жидкость, что подтверждается термограммой ДСК (рис. 1а). $T_{\text{пл}} = 6.4^\circ\text{C}$.

N,N-Диаллиламмонийтрифторацетат (2 · ТФК) получали по методике для 1 · ТФК, добавляя к 29.64 г (0.26 моля) ТФК 25.22 г (0.26 моля) соединения 2. Выход 48.83 г (89%). Состав и структура подтверждены элементным анализом и спектром ЯМР ¹H.

Найдено, %: C 45.33; H 5.51; N 6.64; F 27.27.

Для (C₈H₁₂NO₂F₃)

вычислено, %: C 45.52; H 5.69; N 6.63; F 26.99.

ЯМР ¹H (1.13 моль/л, Me₂CO-d₆): $\delta = 3.71$ (д, 4H, $J = 6.43$ Гц, 2 α -CH₂); 5.47 (м, 4H, 2 γ -CH₂); 6.00 м.д.

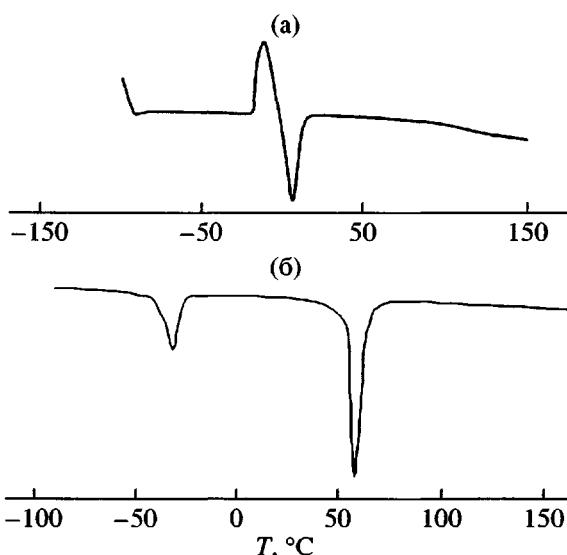


Рис. 1. Термограммы ДСК мономерных солей N,N-диаллил-N-метиламмонийтрифторацетата (1 · ТФК) (а) и N,N-диаллиламмонийтрифторацетата (2 · ТФК) (б).

(m , 2Н, 2 β -CH). Полученная соль представляет собой при комнатной температуре белые кристаллы. Термограмма ДСК дана на рис. 1б, $T_{\text{пл}} = 57.5^\circ\text{C}$.

Получение полимеров

Поли(N,N-диаллил-N-метиламмонийтрифторацетат) (4). Полимеризационный раствор из мономерной смеси (1 + ТФК) готовили следующим образом. В пикнометр, частично заполненный дистиллированной H_2O , добавляли 22.8 г (0.2 моля) ТФК, 22.2 г (0.2 моля) соединения 1 и 11.35×10^{-2} г (4.98×10^{-4} моля) инициатора ПСА, доводя до объема 100 мл.

Полимеризационный раствор из мономерной соли 1 · ТФК готовили так: в пикнометре объемом 100 мл к 45.00 г (0.2 молям) соединения 1 · ТФК добавляли 11.35×10^{-2} г (4.98×10^{-4} моля) ПСА и дистиллированную H_2O (рН раствора 2.5). Полученный раствор помещали в ампулу, 4–5 раз дегазировали на вакуумной установке (10^{-3} мм рт. ст.) при замораживании жидким N_2 , запаивали и терmostатировали. При фотоинициировании дегазированный раствор помещали в токе Ar в кварцевый реактор и облучали полным светом лампы ДРШ-250 ($\lambda = 200$ –400 нм, $\lambda_{\text{max}} = 240$ нм). Полимер осаждали в Et_2O . Очищали

переосаждением Et_2O из раствора MeOH. Выход 3.78 г (8.4%).

Найдено, %: С 47.00; Н 6.07; Н 6.12; F 25.03.
Для $(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{F}_3)_n$
вычислено, %: С 48.00; Н 6.22; Н 6.22; F 25.33.

Полисоль 4 представляет собой желтоватое твердое вещество.

Поли(N,N-диаллил-N-метиламин) (5). Приготовление исходных растворов и полимеризацию проводили по методикам, приведенным для синтеза 4. Полученный полимер осаждали в 40%-ный водный раствор NaOH, охлажденный до 0°C , тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции; переосаждали в H_2O из раствора в MeOH. Выход 2.34 г (5.2%).

Найдено, %: С 73.53; Н 13.75; Н 12.08.
Для $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})_n$
вычислено, %: С 75.68; Н 11.71; Н 12.61.

Полиоснование 5 представляет собой желтоватое твердое вещество.

Поли(N,N-диаллиламмонийтрифторацетат) (6). Приготовление исходных растворов и полимеризацию проводили по методикам, приведенным для синтеза 4. Приготовление полимеризационного раствора из мономерной соли 2 · ТФК: к 42.2 г (0.2 моля) 2 · ТФК добавляли 1.68×10^{-1} г (7.4×10^{-4} моля) ПСА и дистиллированную воду. Затем содержимое переносили в пикнометр и доливали H_2O до объема 100 мл. Выход 9.15 г (21.7%).

Найдено, %: С 45.47; Н 5.57; Н 6.61; F 26.84.
Для $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{F}_3)_n$
вычислено, %: С 45.52; Н 5.69; Н 6.63; F 26.99.

Полисоль 6 представляет собой желтоватое твердое вещество.

Поли(N,N-диаллиламин) (7). Приготовление исходных растворов и полимеризацию проводили по методикам, приведенным для синтеза 6 и 4. Полученный полимер осаждали в 40%-ный водный раствор NaOH, охлажденный до 0°C . Очищали от мономера диализом и сушили под вакуумом над

P_2O_5 . Полиоснование 7 представляет собой белое твердое вещество.

Методы анализа

Спектры ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре MSL-300 (“Bruker”) (300 МГц). Химические сдвиги в спектрах ЯМР 1H приведены относительно остаточных протонов растворителя. Содержание фтора определяли стандартным методом [13].

Фазовое поведение мономерных солей изучали на дифференциальном сканирующем калориметре “Mettler TA-4000” с нагревательной ячейкой DSC 30 при скорости нагревания 10 град/мин в атмосфере Ar.

Характеристическую вязкость полимерных солей определяли в вискозиметре Уббелоде в 1 N NaCl при 30°C. M_w полимеров находили с помощью седиментационного анализа по методу неустановившегося равновесия (метод Арчикальда) [14] на ультрацентрифуге МОМ 3180 (Венгрия). M_w полиоснования 5 определяли в MeOH ($T = 20^\circ C$, скорость вращения ротора 40000 об/мин), а полимерных солей 4 и 6 в 1 N растворе NaCl ($T = 25^\circ C$, скорость вращения 50000 об/мин).

Измерение начальной скорости полимеризации. Использовали метод ГЖХ-анализа. Способ количественной оценки расходования мономера был модифицирован применительно к описываемому процессу [15]. Преимущество использования метода ГЖХ состоит в том, что он позволяет с достаточной степенью точности и воспроизводимостью результатов изучать кинетику процессов с относительно низкими скоростями расходования мономера, может быть применим как для низких, так и для высоких степеней конверсии.

Измерения проводили на хроматографе “Цвет-3” (интегратор ИЦ-26, пламенно-ионизационный детектор, стеклянная колонка (1 м × 3 мм), заполненная 5% SE-30 на Cromaton N-AW (0.20–0.25 мм), газ-носитель N_2 , расход 30 мл/мин; нагревание колонки от 70 до 150°C со скоростью 12 град/мин; температура в испарителе 200°C). Содержание мономера в полимеризационной

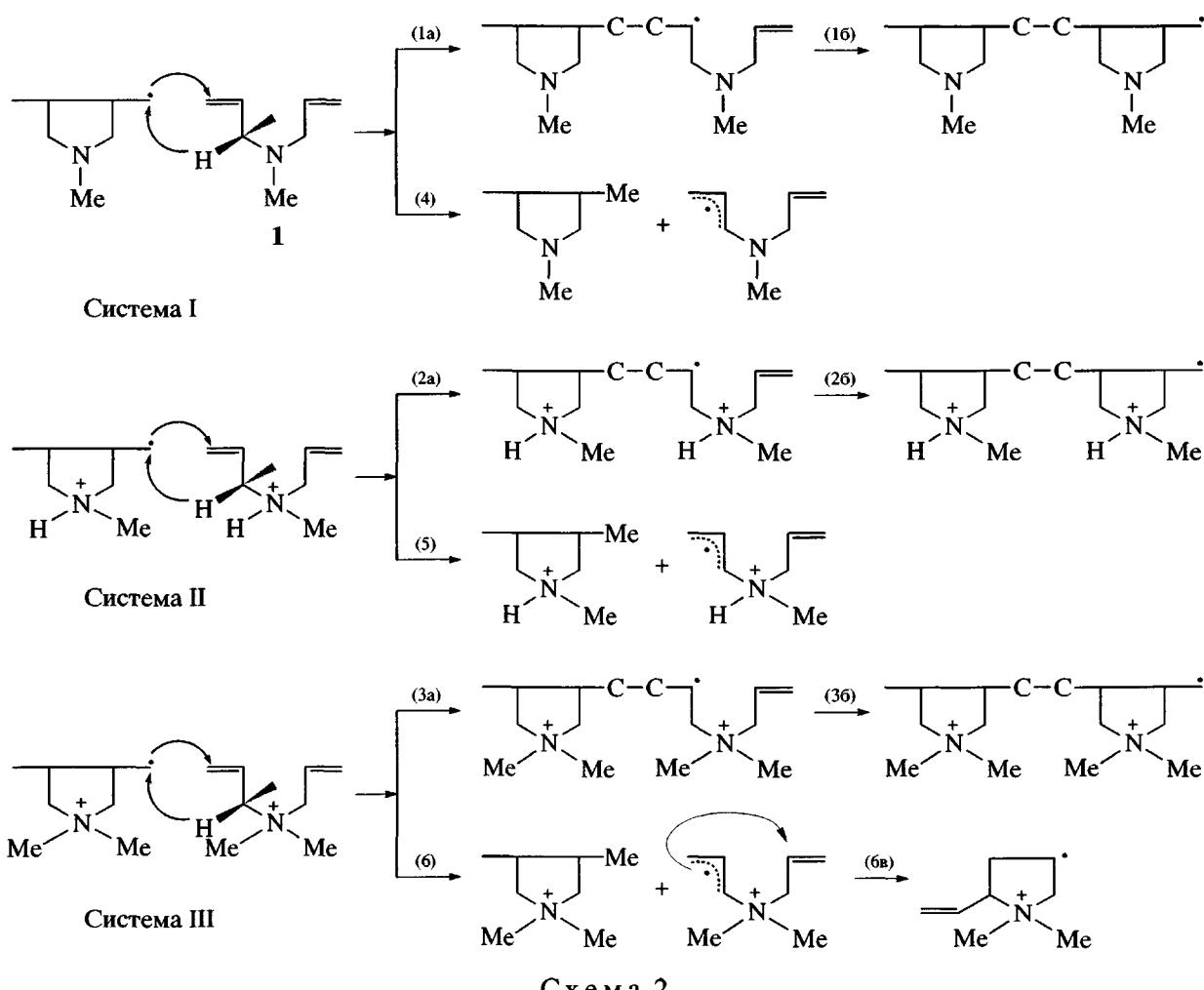
смеси определяли с помощью внутреннего стандарта (β -никотин + EtOH), время анализа не превышало 3 мин. Для приготовления пробы процесс полимеризации останавливали добавлением 94×10^{-3} г (2.35×10^{-3} моля) NaOH к 2 г полимеризационной смеси, затем добавляли 266×10^{-3} г (5.79×10^{-3} моля) гомогенизатора (EtOH) и 172×10^{-3} г (2.15×10^{-3} моля) внутреннего стандарта (β -никотин); мольное соотношение 1 : TFA : NaOH : EtOH : β -никотин = 1.00 : 1.52 : 3.74 : 1.39. Вторым внутренним стандартом был EtOH. Использование двух стандартов позволило уменьшить ошибку оценки расходования мономера, что особенно важно при низких степенях конверсии. Для определения каждого значения начальной скорости v проводили две–три серии измерений конверсии (до расходования мономера 5–7%). Точность измерений начальной скорости полимеризации 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Квантово-химические расчеты реакций роста и передачи цепи на мономер

Представляло интерес оценить принципиальную возможность получения высокомолекулярных полимеров на основе мономеров ряда 2 в некватернизованной форме. Для этого мы провели серию квантово-химических расчетов (подробно процедура расчетов описана в работах [16, 17]), чтобы выяснить роль протонирования и(или) кватернизации атома N в уменьшении конкурентной способности реакции отрыва атома α -водорода при полимеризации мономеров ряда 2 и 3.

Полуэмпирическим методом РМ3 с использованием неограниченного метода Хартри–Фока для расчетов радикальных форм и учетом эффектов электростатической сольватации в рамках модели поляризованного континуума (см. ссылки в работах [16, 17]) были вычислены профили потенциальной энергии взаимодействий мономера I (система I), его протонированной (система II) и кватернизированной (система III) форм с собственными радикалами:



Изучены конкурирующие процессы: присоединение мономерного радикала к двойной связи мономера и отрыв радикалом подвижного атома α -водорода аллильной группы мономера, моделирующие соответственно реакции роста и передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации мономеров в разбавленных растворах, отличающихся диэлектрической проницаемостью растворителя ϵ . Исследованы различные конформации мономеров в растворителе.

Согласно результатам расчета, значения энергии активации роста E_p и передачи цепи на мономер E_m практически равны в случае взаимодействий амина 1 и его радикала в виде свободных оснований, что соответствует экспериментальным данным². Протонирование амина либо его ква-

тернизация увеличивают энергию активации отрыва атома α -водорода за счет упрочнения связи C–H (табл. 1). Образование связи с вакантной электронной парой атома N ведет к уменьшению индуктивного влияния азота и, следовательно, ослаблению связей α -C–N и упрочнению связей α -C–H аллильных групп (табл. 1).

Преимущество использования кватернизированной формы состоит в дополнительном увеличении энергии активации реакции передачи цепи за счет уменьшения свободной энергии сольватации переходного состояния с более объемной структурой (табл. 1); возможности существования мономеров и радикалов роста только в катионной форме.

Рассчитанные энергии активации реакций увеличиваются с уменьшением полярности среды ϵ за счет возрастания энергии кулоновского отталкивания в переходном состоянии реакций катион-

² Этот результат подтвержден экспериментальными исследованиями полимеризации мономера 1 методом ЭПР со спиновой ловушкой, проведенными на Кафедре высокомолекулярных соединений (химфак МГУ) профессором В.Б. Голубевым (неопубликованные данные).

Таблица 1. Рассчитанные энергии активации в вакууме E_0 и в растворителе E_s реакций роста (1а)–(3а) и отрыва атома α -водорода (4)–(6), соответствующие корреляции с энергиями π -электронного взаимодействия E_π граничных орбиталей, двухцентровыми энергиями E_b связей α -C–H и относительными свободными энергиями электростатической сольватации $\Delta G_{\text{эл}}^*$ переходных состояний реакций

Реакция**	E_0 , кДж/моль	E_s , кДж/моль		E_π , эВ	E_b , эВ	$\Delta G_{\text{эл}}^*$ кДж/моль	
	вакуум	$\epsilon = 80$	$\epsilon = 25$	$\epsilon = 80$	$\epsilon = 80$	$\epsilon = 80$	$\epsilon = 25$
(1а)	23.0	24.2	24.2	0.71	–	1.2	1.2
(2а)	188.9	27.2	30.9	0.24	–	–161.8	–158.0
(3а)	186.0	28.4	31.8	0.20	–	–157.2	–154.1
(4)	25.5	26.7	26.7	–	–12.55	1.1	1.0
(5)	220.7	32.2	37.6	–	–12.69	–188.5	–183.2
(6)	219.0	38.5	42.2	–	–12.71	–180.6	–176.7

* Величина $\Delta G_{\text{эл}}$ равна разности ($\Delta G_{\text{эл}}^\neq - \Sigma \Delta G_{\text{эл}}^P$) свободных энергий электростатической сольватации переходного состояния реакции $\Delta G_{\text{эл}}^\neq$ и соответствующих реагентов $\Sigma \Delta G_{\text{эл}}^P$.

** По схеме 2.

ных форм. При этом энергии активации передачи цепи на мономер в большей степени зависят от ϵ , чем энергии активации роста. Это связано с электронной структурой переходных состояний радикальных реакций отрыва атома водорода, характеризующейся значительным разделением зарядов [16, 17], благодаря чему переходные состояния этих реакций сольватированы лучше, чем реакций радикального присоединения к двойной связи и соответственно более чувствительны к вариации ϵ (табл. 1). Как следует из расчетов, разность энергий активации $\Delta E = E_m - E_p$ понижается с уменьшением полярности полимеризационной среды, наиболее заметно для менее объемных структур (табл. 2).

Согласно экспериментальным данным по полимеризации аллилацетата в массе, отношение предэкспоненциальных факторов реакций роста и передачи цепи на мономер равно единице [2]. В неэмпирических квантово-химических расчетах модельных реакций роста и передачи цепи на мономер при полимеризации этилена показано, что энтропийные факторы указанных реакций равны (см. ссылки в работах [16, 17]). Эти результаты ожидаемы, если учесть, что переходные состояния реакций роста и отрыва подвижного протона в структурном отношении близки [16, 17], и дают основание считать, что в рассматриваемых нами системах предэкспоненциальные факторы реакций роста и передачи цепи на мономер равны.

На основании этого можно полагать, что сравнительная конкурентная способность соответствующих реакций контролируется разностью их энергий активации ΔE , а именно, отношением $\Delta E/RT$. Таким образом, необходимым условием уменьшения конкурентной способности реакции передачи цепи на мономер в рассмотренных системах является присутствие в полимеризующейся смеси подавляющего количества молекул мономера в протонированной форме (практическое отсутствие количественно регистрируемых непротонированных форм). Очевидно, сделанные выводы носят общий характер и могут быть применимы ко всем мономерам ряда аллиламина. Эти результаты соответствуют экспериментальным данным [3–8, 10]. Однако, как показывает анализ работ [4–9], в изученных ранее полимери-

Таблица 2. Разность ΔE рассчитанных энергий активации модельных реакций роста E_p и передачи цепи на мономер (отрыв атома α -H) E_m в вакууме и растворителях для полимеризации мономера 1, его протонированной и кватернизованной форм

Конкурирующие реакции*	$\Delta E = E_m - E_p$, кДж/моль		
	вакуум	$\epsilon = 25$	$\epsilon = 80$
(1а) и (4)	2.5	2.5	2.5
(2а) и (5)	31.8	6.7	5.0
(3а) и (6)	33.0	10.4	10.0

* По схеме 2.

Таблица 3. Химические сдвиги протонов δ (м.д.) в спектрах ЯМР ^1H и разности ($\Delta\delta = \delta_{\text{соль, смесь}} - \delta_{\text{мономер}}$) для групп $\text{N}-\text{CH}_3$ и $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ мономеров, их смесей и солей с ТФК (растворитель $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ($\delta = 2.05$ м.д.))

Соединение	ω^* , об. %	$\delta (\text{CH}_3)$	$\delta (\text{CH}_2)$	$\delta (\text{CH}=)$	$\delta (=CH_2)$	$\Delta\delta (\text{CH}_3)$	$\Delta\delta (\text{CH}_2)$	$\Delta\delta (\text{CH}=)$	$\Delta\delta (=CH_2)$
1	25	2.16	2.98	5.85	5.13	0	0	0	0
1 + ТФК	75	2.75	3.75	6.01	5.51	0.59	0.77	0.16	0.38
	50	2.76	3.75	6.01	5.51	0.60	0.77	0.16	0.38
	25	2.77	3.75	6.05	5.53	0.61	0.77	0.20	0.40
1 · ТФК	90	2.75	3.75	6.01	5.51	0.59	0.77	0.16	0.38
	75	2.76	3.77	6.01	5.52	0.60	0.79	0.16	0.39
	50	2.77	3.77	6.02	5.52	0.61	0.79	0.17	0.39
	25	2.78	3.80	6.03	5.53	0.62	0.82	0.18	0.40
2	25	—	3.20	5.87	5.12	—	0	0	0
2 · ТФК	25	—	3.71	6.00	5.47	—	0.51	0.13	0.35

* Концентрация соединения.

зационных средах не было достигнуто такое кислотно-основное равновесие, при котором молекулы мономеров существовали бы преимущественно в протонированной форме.

Дальнейшей целью работы было создать соответствующие системы на основе мономеров 1 и 2 и изучить возможность получения полимеров с высокой ММ путем их радикальной полимеризации. Первые результаты этих исследований изложены в работах [18, 19].

Мономерные системы

Как показал анализ литературных данных [20, 21] (см. также ссылки в этих работах), образование ионных комплексов с переносом протона (диссоциированных или в виде ионных пар, в зависимости от типа растворителя) наблюдается с наибольшей вероятностью в эквимольных комплексах с ТФК (комpleксы аллильных соединений, в частности, ряда 2, с различными кислотами в литературе не изучались). Для эквимольных комплексов пиридинов с ТФК методом ИК-Фурье спектроскопии установлено, что в случае солей пиридинов с $pK_a \geq 7.4$ в аprotонном неполярном растворителе равновесие в системе смещено в сторону образования преимущественно ионных пар с переносом протона [21]. Учитывая, что мономеры ряда 2 являются более сильными акцепторами протона (значения $pK_a > 9$), в качестве протонирующего агента выбрали ТФК.

По методике, описанной выше, были синтезированы и выделены эквимольные соли 1 · ТФК и

2 · ТФК. Для подтверждения факта протонирования мономеров в растворах солей изучены спектры ЯМР ^1H растворов различной концентрации эквимольной смеси (1 + ТФК), солей 1 · ТФК, 2 · ТФК и самих соединений 1 и 2 в $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$. О степени протонирования амина 1 в растворах смеси (1 + ТФК) и соли 1 · ТФК судили по положению сигналов протонов группы CH_3 . Известно, что $\text{N}-\text{CH}_3$ протоны алифатических третичных аминов дают характерный сдвиг в слабое поле при протонировании в кислой среде (наибольший – в среде ТФК) [22].

Установлено, что наблюдаются значительные слабопольные сдвиги сигналов протонов группы $\text{N}-\text{CH}_3$ смеси (1 + ТФК) и соли 1 · ТФК по сравнению с соответствующим сигналом нейтрального амина, не содержащего ТФК (табл. 3). Еще более чувствительными к протонированию азота оказались подвижные протоны группы $\alpha\text{-CH}_2$. Это позволило судить о степени протонирования вторичного амина 2 в растворах соли 2 · ТФК по сдвигу сигналов подвижных протонов группы $\alpha\text{-CH}_2$ (табл. 3). Изменение положения сигналов протонов группы $\alpha\text{-CH}_2$ особенно показательно, учитывая, что при протонировании возрастает электронная плотность на связи $\alpha\text{-C-H}$, увеличиваются полярность и энергия связи (табл. 1). Сигналы остальных протонов аллильных групп, особенно протонов концевых групп $=\text{CH}_2$, в присутствии ТФК также смещаются в направлении слабого поля, однако в меньшей степени (табл. 3).

Смещение сигналов протонов вторичного амина 2 в растворе соли 2 · ТФК меньше, чем смещение соответствующих сигналов, наблюдавшихся для 1 · ТФК (табл. 3). Уменьшение слабопольного сдвига сигнала метильных протонов во вторичных аминах по сравнению с третичными в среде ТФК наблюдалось ранее для большого ряда аминов [22]. Как отмечается в работе [22], это связано не с уменьшением доли протонированных вторичных аминов в растворах ТФК по сравнению с третичными, а с различным распределением положительного заряда в системах сольватированных вторичных и третичных аминов.

В целом анализ протонных спектров ЯМР растворов разной концентрации смеси (1 + ТФК) и синтезированных солей показал, что уже в аprotонном растворителе основания в присутствии кислоты находятся в протонированной форме. Следовательно, в водных растворах мономеры 1 и 2 также находятся преимущественно в протонированной форме [20].

Радикальная полимеризация: структура и физико-химические характеристики синтезированных полимеров

Была осуществлена радикальная полимеризация смеси 1 + ТФК, солей 1 · ТФК и 2 · ТФК в водных растворах в условиях термического и фотоинициирования. Полимерные продукты выделены в виде полимерных солей 4, 6 и полиоснований 5, 7. Изучены спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C различных образцов полимеров, вязкостные и молекулярно-массовые характеристики, кинетические параметры процессов полимеризации. Растворимость мономеров и полимеров приведена в табл. 4.

Структура синтезированных полимеров

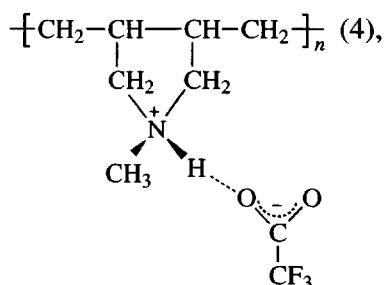
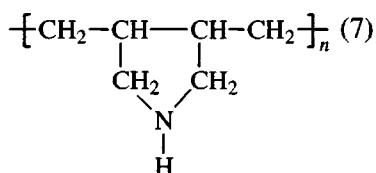
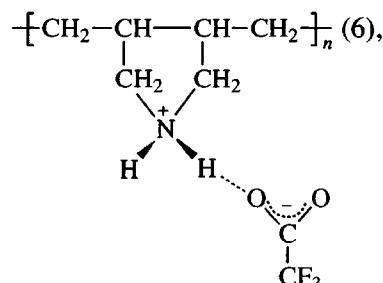
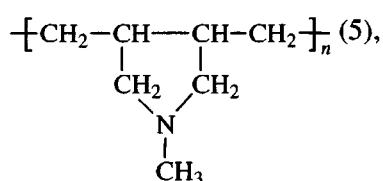


Таблица 4. Растворимость мономеров и полимеров

Раство-	Растворимость соединений							
	1	1 · ТФК	2	2 · ТФК	4	5	6	7
H ₂ O	<8%	p	8.6%	p	p	n	p	p
MeOH	p	p	p	p	p	p	p	p
Et ₂ O	p	p	p	p	n	n	n	—
CHCl ₃	p	p	p	p	n	p	n	—
Me ₂ CO	p	p	p	p	p	n	n	—
Гексан	p	n	p	n	n	n	n	—
Бензол	p	n	p	p	n	n	n	—

Примечание. p – растворимый, n – нерастворимый.



установлена на основе данных элементного анализа и спектров ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C (рис. 2). В соответствии с анализом содержания фтора одно мономерное звено полисоли 4 (либо 6) содержит одну молекулу ТФК. Спектр ЯМР ^{13}C полиоснования 5 (рис. 2а) идентичен спектру полиамина [23] с $P_w = 20$, полученного радикальной полимеризацией гидрохлорида 1 (1 · HCl). Сравнение относительных интенсивностей сигналов пар атомов C (3, 4)³, приписываемых *цис*-*транс*-заме-

³ Форма линий спектра не позволила разделить сигналы атомов C группы N-Me и атомов C (3, 4) *цис*-замещенных колец. Поэтому для оценки соответствующих интенсивностей сигналов атомов C (3, 4) *цис*- и *транс*-замещенных колец мы рассчитывали площадь сигнала, умножая среднюю линию сигнала на высоту, что является корректным для кривых гауссовой формы.

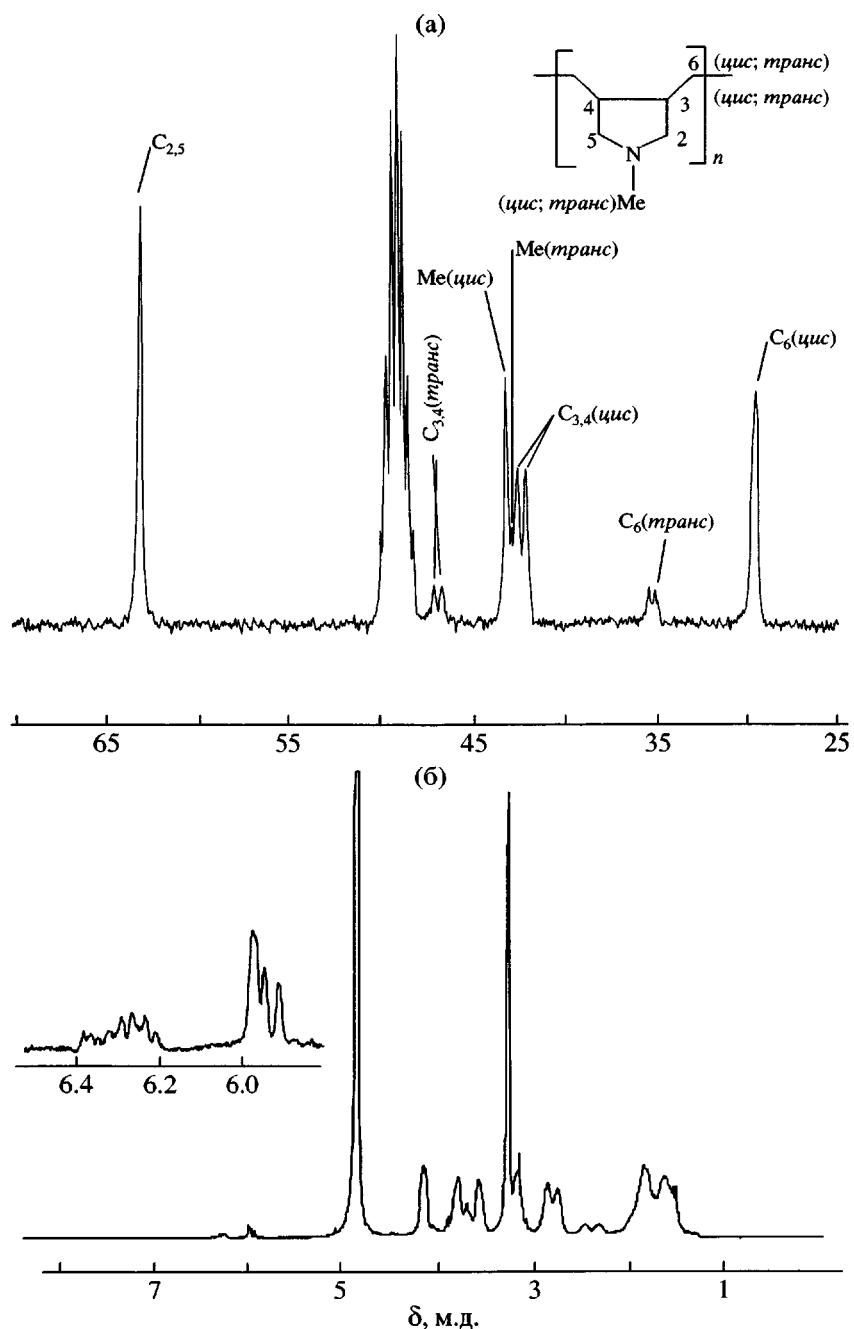


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C (а) в CD_3OD поли(N,N -диаллил- N -метиламина) 5 (образец Р23, приготовлен из смеси (1 + ТФК), $[\text{M}] = 2$ моль/л, $[\text{I}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 30^\circ\text{C}$, $M_w = 3.2 \times 10^4$) и спектр ЯМР ^1H (б) в D_2O поли(N,N -диаллил- N -метиламмонийтрифторацетата) 4 (образец Р39).

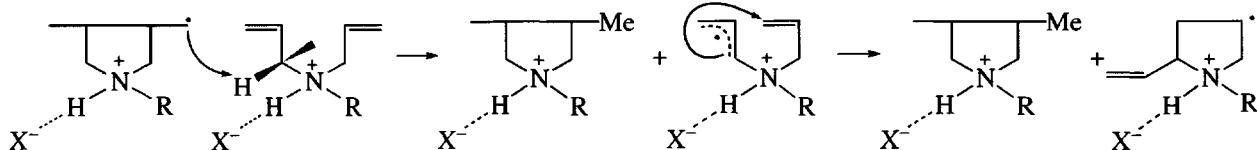
щенным пирролидиновым кольцам полимеров 4 и 5 (рис. 2а), показывает, что отношение *цик* : *транс* составляет приблизительно 5 : 1 в соответствии с данными работ [23], а также [10, 24] для поли(N,N -диаллил- N,N -диметиламмонийхлорида) (8).

В спектрах ЯМР ^1H полимерных солей 4 и 6 (рис. 2б) присутствуют малоинтенсивные сигна-

лы протонов концевой винильной группы (область 5.9–6.4 м.д.) и протонов концевой группы CH_3 (1.25 м.д., регистрируется отчетливо в спектре полимера 6). Эти сигналы не исчезают при повторном переосаждении образцов Et_2O и наблюдаются после их двухлетнего хранения. Указанные сигналы мы зарегистрировали и в спектрах ЯМР ^{13}C полимерных солей 4 и 6 (при очень высо-

кой концентрации в растворе D_2O). Впервые аналогичные сигналы наблюдали в спектрах ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C четвертичной полимерной соли 8 [24]. Это свидетельствует о том, что в рассматрива-

емом нами процессе в ходе передачи цепи на мономер генерируются активные радикалы роста, т.е. деградационная передача цепи на мономер трансформируется в эффективную передачу цепи



($R = H, CH_3; X = CF_3COO$) по аналогии с механизмом, предложенным для полимеризации четвертичных солей ряда 3 [10, 24]. Согласно данным [4, 5, 8], при полимеризации аллильных соединений в кислых или комплексообразующих средах аллильный радикал передачи также становится частично реакционноспособным: так, при полимеризации $AlINH_2$ в трехкратном избытке H_3PO_4 вероятность реинициирования аллильным радикалом передачи цепи составила 0.86 [5].

Причины активации аллильных радикалов передачи цепи, т.е. появления у них способности участвовать в реакции присоединения к двойной связи (трансформация в радикал роста) в условиях протонирования, комплексообразования и кватернизации пока не ясны как в случае полимеризации аллильных, так и диаллильных мономеров. Мы полагаем, что способность аллильного радикала в протонированной или кватернизованный формах участвовать в реакции присоединения к двойной связи (для диаллильных радикалов это внутримолекулярная циклизация, см. приведенную выше схему) может быть обусловлена локализацией плотности неспаренного электрона на атоме α -С. Такая локализация может возникнуть в формах с положительно заряженным атомом N благодаря низкой электроотрицательности группы α -CH-NR $_3^+$. Как установлено [25], подобное смещение спиновой плотности на концевую группу X (нарушение делокализации) характерно для простых аллильных радикалов типа CH $_2$ =CH-X $^\cdot$ с более низкой электроотрицательностью группы X по сравнению с CH $_2$ и значительным положительным зарядом на X (см. также ссылки в работе [25]).

Кинетические характеристики процесса радикальной полимеризации

Были получены зависимости начальной скорости v в полимеризации от исходной концентрации инициатора и мономера при полимеризации 1 · ТФК. Близкий к 0.5 кинетический порядок реакции по инициатору свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей (рис. 3а). Следовательно, в данной системе акты деградационной передачи цепи на мономер, присущие аллильным соединениям, не обнаруживаются, а передача цепи становится эффективной. Это подтверждает вывод, сделанный выше на основе спектров ЯМР 1H полисолей 4 и 6. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что в рассматриваемых процессах молекулы мономеров, радикалов роста и передачи цепи находятся в протонированной форме. Наблюдавшийся первый кинетический порядок по инициатору при полимеризации аллильных мономеров в присутствии комплексообразователей или в кислых средах [4, 5], как мы полагаем, указывает на то, что в этих системах только часть молекул мономера и макрорадикалов находилась в протонированной форме.

Как видно из рис. 3б, 3в, зависимость v от исходной концентрации мономера 1 · ТФК носит нетривиальный характер. Кривая имеет начальный линейный участок (от бесконечного разбавления до ~1 моль/л), соответствующий единичному порядку по мономеру, а при $[M] > 1$ моль/л зависимость становится степенной.

Известно, что степенная зависимость v от $[M]$ характерна для многих полимеризационных процессов [26]. В случае полимеризации четвертичных аммониевых солей показано [10], что скорость инициирования практически не меняется в

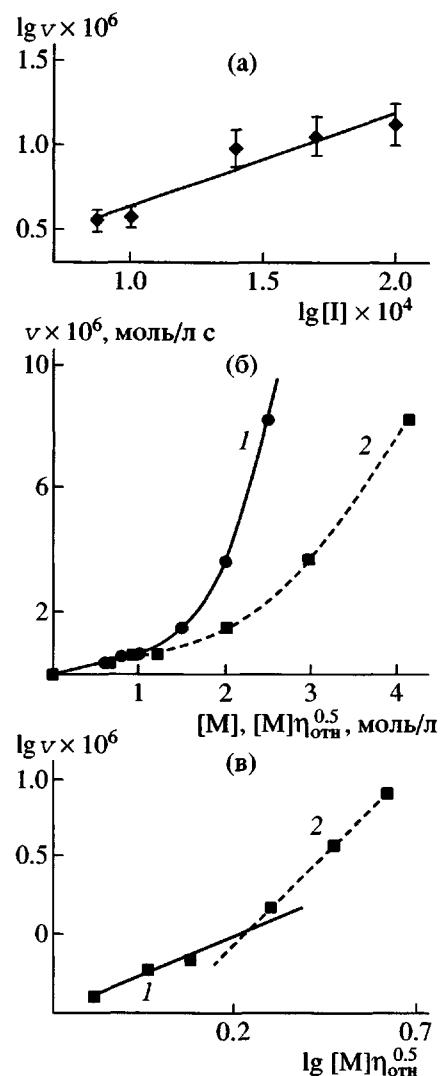


Рис. 3. Зависимость начальной скорости в полимеризации 1 · ТФК от исходной концентрации инициатора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (а) и от исходной концентрации мономера (б), (в). а: $[M] = 2$ моль/л, $T = 50^\circ\text{C}$, $y = 0.5559x + 0.0816$ ($R^2 = 0.92$). б, в: $[I] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 50^\circ\text{C}$; б: кривая 1 в координатах $v - [M]$, кривая 2 в координатах $v - [M]\eta_{\text{отн}}^{0.5}$ с учетом поправки на относительную вязкость исходной полимеризационной смеси; в: кривая 2 рис. б в логарифмической шкале описывается уравнением $y = 0.9267x - 0.2384$ ($R^2 = 0.96$) при $[M] \leq 1$ моль/л (1) и уравнением $y = 2.3859x - 0.5629$ ($R^2 = 1$) при $[M] \geq 1.5$ моль/л (2).

достаточно широком диапазоне концентраций; степенной характер этой зависимости (для начальной стадии полимеризации) обусловлен уменьшением константы скорости обрыва k_o макроцепей за счет увеличения относительной вязкости исходной полимеризационной системы с ростом концентрации мономера (согласно теории

Норта [27], возможен диффузионный контроль реакции бимолекулярного обрыва за счет вязкости самого мономера: $v \sim (1/k_o)^{0.5} \sim \eta_{\text{отн}}^{0.5}$, где $\eta_{\text{отн}}$ – относительная вязкость исходной мономерной системы). В нашем случае резко возрастающая степенная зависимость не компенсируется традиционной поправкой в рамках теории Норта (координаты $v - [M]\eta_{\text{отн}}^{0.5}$ (рис. 3б)), учитывающей в первом приближении вязкостный эффект при сегментальной диффузии реагирующих макрорадикалов. Как видно из графика, в координатах $\lg v - \lg [M]\eta_{\text{отн}}^{0.5}$ (рис. 3в) после введения поправки на относительную вязкость изменение начальной скорости полимеризации удовлетворительно описывается двумя зависимостями: линейной при $[M] \leq 1.0$ моль/л и степенной при $[M] \geq 1.5$ моль/л. Как показано ниже, с увеличением исходной концентрации мономера уменьшается статическая диэлектрическая проницаемость раствора. Однако, согласно результатам квантово-химического расчета (табл. 1), константа скорости роста k_p должна уменьшаться с уменьшением ϵ полимеризационной среды и соответственно не может обуславливать степенную зависимость параметра $k_p/(k_o)^{0.5}$ от $[M]$.

Причины наблюдаемого поведения системы следует рассматривать отдельно. Мы полагаем, что повышение начальной концентрации мономера приводит не только к росту относительной вязкости исходной системы, но и к изменению структурных свойств среды. Приведем следующие соображения. Согласно экспериментальным данным [28], первая координационная сфера аниона F^- включает шесть молекул воды, а первая сольватная оболочка аниона MeCOO^- включает в себя (расчет по методу Монте-Карло) 12–13 молекул воды [29]. Это означает, что в первую сольватную оболочку аниона CF_3COO^- входит более 12–13 молекул воды (для сравнения, анион Cl^- координирует четыре молекулы воды в первой сольватной оболочке [28]). Первая координационная сфера катиона Me_3NH^+ включает 10–11 молекул воды (расчет по методу Монте-Карло) [29]. Сопоставляя указанные числа координационных сфер с приводимыми ниже величинами мольных отношений $\text{H}_2\text{O} : (1 \cdot \text{ТФК})$ (с учетом плотности раствора при 30°C) в водных растворах 1 · ТФК различной концентрации, мы видим, что в облас-

Таблица 5. Начальная скорость v радикальной полимеризации мономера 1 · ТФК в водных растворах в условиях термо- и фотоинициирования в присутствии инициатора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Мономер [M] = 2 моль/л	Тип инициирования, [I] = 5×10^{-3} моль/л	T, °C	$v \times 10^6$, моль/л с
1 · ТФК 9*	Термо	30	4.4 ± 0.4
	»	50	11.0 ± 1.0
	Фото	20	12.0 ± 1.0
	Термо	60	66.0

* Радикальная полимеризация четвертичной соли 9 [10].

Таблица 6. Характеристическая вязкость $[\eta]$ и молекулярно-массовые характеристики различных образцов полимерных солей 4 и 6, полученных полимеризацией мономеров 1 · ТФК и 2 · ТФК в водных растворах в условиях термо- и фотоинициирования в присутствии инициатора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Образец	[M], моль/л	Инициирование		T, °C	τ^* , ч	$[\eta] \times 10^{-2}$, мл/г	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	P_w	P_n
		тип	[I] $\times 10^3$, моль/л							
Полимер 4										
P33	2	Фото	5	20	1.5	0.13		1.6	73	39
P39	2	»	1	20	6	0.21	4.0	4.0	178	96**
P40	2	»	0.5	20	6	0.21		4.0	178	105**
P48	2	Термо	7	30	50	0.16	2.4	2.4	106	57
P41	2	»	5	30	50	0.17		2.7	120	60**
P35	2	»	1	30	50	0.18	3.0	3.0	133	72
P36	2	»	0.5	30	50	0.18		3.0	133	72
P31	3	»	5	30	50	0.27		6.4	283	153
P43	3	»	1	30	50	0.27	5.9	6.4	283	153
P46	2	»	2.5	50	30	0.14		1.9	84	45
P24	Полиме- ризация в массе	»	7.5	30	50	5.0***		220***	119**	
Полимер 6										
P47	2	»	7.0	30	50	0.18	2.4		113	
P50	2	»	5.0	30	50	0.18	-			
P45	2	»	1.0	30	50	0.21	-			
P49	3	»	1.0	30	50	0.24	6.2 ****	308		

* Продолжительность полимеризации.

** Значение P_n получено из спектра ЯМР ^1H (см. текст).

*** Оценено с использованием значений P_n и δ .

**** Получено с использованием $M_{SD} = 6.5 \times 10^4$, измеренной методом скоростной седиментации.

ти концентраций 1.0–1.5 моль/л должно происходить качественное изменение структуры растворов:

[M], моль/л 0.6 0.8 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0
 $\text{H}_2\text{O} : (1 \cdot \text{ТФК})$ 82 : 1 59 : 1 45 : 1 27 : 1 17 : 1 12 : 1 8 : 1

Очевидно, при концентрациях соли 1 · ТФК $[M] > 1.5$ моль/л отсутствуют свободные молекулы растворителя и, более того, не обеспечивается полное заполнение первых сольватных оболочек

ионов. Это должно приводить к появлению агрегаций мономера с образованием сложных ионных и ионно-водных форм, уменьшению количества свободных противоионов в системе вода–электролит–образующийся полиэлектролит⁴. Такие

⁴ В настоящее время проводятся совместно с лабораторией структуры водных растворов ИОНХ РАН исследования методом диэлектрической спектроскопии гидратации ионов и подвижности молекул воды в растворах мономерных солей 1 · ТФК и 2 · ТФК, а также электропроводности этих растворов.

структурные изменения, очевидно, влияют на транспортно-диффузионные процессы в реакциях обрыва и, возможно, роста макроцепей.

В целом полученный порядок начальной скорости полимеризации по мономеру, равный и превышающий единицу, также подтверждает отсутствие вырожденной передачи цепи в рассматриваемом процессе.

В табл. 5 приводятся значения v для процессов полимеризации 1 · ТФК в различных условиях. Как видно, скорость полимеризации при 50°C сравнима по порядку величины со скоростью полимеризации четвертичной соли N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийтрифторацетата (9) при 60°C [10]. Это свидетельствует об относительно высокой полимеризационной способности мономерной соли 1 · ТФК. По результатам квантово-химических расчетов (табл. 1), энергии активации роста при полимеризации протонированной формы мономера 1 и его кватернизированной формы – (N,N-диаллил-N,N-диметиламмония) имеют близкие значения. Можно показать, что энтропийные факторы для этих реакций отличаются незначительно (структуры реагентов и переходных состояний различаются замещением атома H при N на группу CH₃). Это означает, что величины констант скорости роста k_p при полимеризации солей 1 · ТФК и 9 не должны заметно отличаться. Можно полагать, что различие между скоростями полимеризации этих мономеров, которое по нашим экспериментальным данным составляет ~2–3 в сравнимых условиях, обусловлено не столько разницей в реакционной способности данных мономерных систем в процессах роста, сколько более низкими скоростями обрыва в случае полимеризации четвертичной соли 9. Это может быть объяснимо, учитывая большую вязкость растворов четвертичных солей [10].

Молекулярно-массовые характеристики полимерных солей

Была измерена характеристическая вязкость $[\eta]$ и величины M_w различных образцов полимеров 4 и 6 (табл. 6). Наиболее подробно изучены полимеры на основе мономера 1 · ТФК. Используя данные для образцов Р35, Р39 и Р48 полимера 4 (табл. 6), оценены эмпирические константы K и α для данной пары полимер–растворитель: $\alpha = 0.54$, $K = 6.87 \times 10^{-4}$. Необходимо подчеркнуть, что эти значения являются приблизительными, поскольку образцы не фракционировались.

С помощью K и α определены средневязкостные молекулярные массы M_η . Это позволило вычислить значения P_w для всего ряда образцов полимера 4 (величинами M_η часто аппроксимируют M_w , так как отличие их друг от друга, как правило, не превышает 10–20% [30]) (табл. 6). Чтобы оценить среднечисленную степень полимеризации P_n , сравнили интенсивность сигналов протонов концевой винильной группы с суммой интенсивностей сигналов протонов макроцепи в спектрах ЯМР ¹H (рис. 2б).⁵ Используя значения P_n для трех образцов, оценили ширину распределения $\delta = P_w/P_n \approx 1.85$, а затем величины P_n для остальных образцов (табл. 6).

Представляло интерес проанализировать параметры M_w , M_η и P_n , характеризующие процесс полимеризации. В рамках классического уравнения Майо обратное значение среднечисленной степени полимеризации $1/P_n$ для процессов с переносом цепи на мономер можно выразить следующим образом [30]:

$$1/P_n = \{k_0 v\} / \{k_p^2 [M]^2\} + C_m, \quad (1)$$

где C_m – константа передачи цепи на мономер. Представленные на рис. 4 линейные зависимости $1/P_n$ от приведенной скорости полимеризации свидетельствуют о применимости уравнения Майо к рассматриваемому процессу в исследованном диапазоне концентраций инициатора. Как видно из уравнения (1), величина $1/P_n$ является суммой двух вкладов: обратной величины кинетической длины цепи и константы передачи на мономер. Мы оценили для разных условий полимеризации кинетический член (обозначим его A) в уравнении (1) с тем, чтобы выяснить, является ли один из вкладов доминирующим. Из данных для P_n и C_m (табл. 6, 7) кинетический член $A = 3.74 \times 10^{-3}$ при $T = 30^\circ\text{C}$, $[M] = 2$ моль/л и $[\Pi] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, что приводит к соотношению C_m и A : $C_m = 3.28A$. С уменьшением концентрации инициатора значение A будет уменьшаться, увеличивая тем самым доминирующий вклад C_m . Используя значения v , полученные в различных полимеризационных условиях (табл. 5, рис. 3б, 3в), легко показать, что при $[M] = 3$ моль/л ($T = 30^\circ\text{C}$) кинетический член

⁵ Значения P_n , полученные таким путем, могут быть не всегда корректны, поскольку в некоторых случаях в спектрах ЯМР ¹H присутствуют следы мономера или Et₂O, что существенно влияет на точность оценки. Поэтому таким методом были оценены величины P_n только четырех образцов.

в уравнении (1) уменьшается до величины порядка $\sim 10^{-4}$ (составляет 9.1×10^{-4} для $[I] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л). В то же время значения P_n для полимеров, полученных в этих условиях, имеют порядок 10^2 (табл. 6). Следовательно, при $T = 30^\circ\text{C}$ определяющим фактором, влияющим на степень полимеризации, является константа передачи цепи на мономер. Кинетический член дает в таких случаях поправку третьего–четвертого порядка к величине $1/P_n$. Очевидно, указанными причинами можно объяснить, почему ММ и характеристические вязкости образцов либо не зависят (в рамках точности измерений) от вариации концентрации инициатора (образцы Р35 и Р36, Р31 и Р43), либо зависят очень слабо (образцы Р41 и Р35).

При полимеризации с высокими скоростями инициирования (в частности, при фотоинициировании в условиях $T = 20^\circ\text{C}$, $[I] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л) первый член уравнения (1) возрастает более чем в 3 раза и становится порядка 10^{-2} . Значение его или значительно превышает величину C_m (табл. 7), или сравнимо с ней при уменьшении концентрации инициатора. В этих случаях изменение концентрации инициатора, за исключением области низких значений, влияет на величину характеристической вязкости полимеров (табл. 6).

Если в уравнении (1) пренебречь кинетическим членом, можно получить, используя величины P_n , следующие приблизительные оценки C_m : $C_m^* \approx 13.9 \times 10^{-3}$ для Р35 ($T = 30^\circ\text{C}$); значение константы передачи C_m^* уменьшается до $\approx 6.5 \times 10^{-3}$ для образцов Р31 и Р43 ($T = 30^\circ\text{C}$) при повышении концентрации мономера до $[M] = 3$ моль/л. Определенное из соотношения Майо значение C_m при 30°C и $[M] = 2$ моль/л (табл. 7) близко к величине C_m^* , оцененной из уравнения (1) в пренебрежении кинетическим членом. Этот результат согласуется с приведенными выше соображениями. Учитывая все сказанное, константу передачи цепи для процессов при 30°C и $[M] = 3$ моль/л (образцы Р43 и Р31) можно оценить так: $C_m \leq 6.5 \times 10^{-3}$ (табл. 7).

Найденные константы C_m для полимеризации 1 · ТФК значительно ниже известных величин для аллильных мономеров, но все же превышают значения констант, установленных для полимеризации четвертичной соли N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорид (10) [10] (табл. 7). Эти результаты подтверждают данные квантово-химических расчетов, однако расчетная величина $\Delta E = E_m - E_p$ оказалась несколько заниженной (табл. 2), предсказывая меньшие значения C_m , по-видимо-

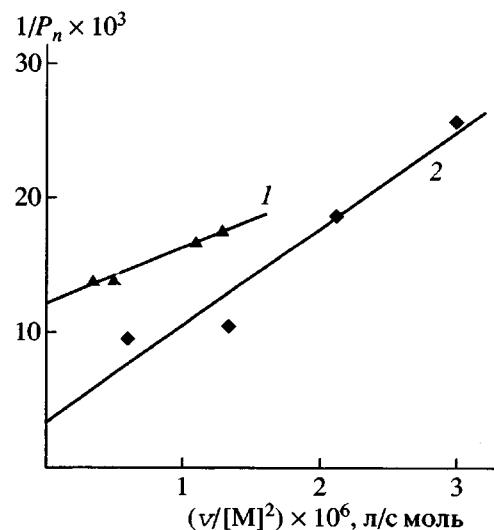


Рис. 4. Зависимость обратной степени полимеризации $1/P_n$ от приведенной скорости полимеризации $1 \cdot \text{ТФК}$ в водных растворах при концентрации мономера $[M] = 2$ моль/л. $T = 30$ (1) и 20°C (2).

му, за счет меньшей энергии активации передачи цепи E_m .

Наблюдаемое при полимеризации мономерной соли 2 · ТФК изменение характеристической вязкости образцов (и соответственно их ММ) с заметным изменением концентрации инициатора указывает на то, что для этого процесса (при $T = 30^\circ\text{C}$) константа передачи цепи на мономер не является определяющим фактором, влияющим на степень полимеризации в той мере, как это наблюдалось при полимеризации 1 · ТФК в аналогичных условиях (табл. 6).

Таблица 7. Эффективные константы передачи цепи на мономер C_m при полимеризации ряда аллильных и диаллильных мономеров

Мономер	$C_m \times 10^3$	$T, ^\circ\text{C}$	$[M]_{\text{исх}}, \text{ моль/л}$
1 · ТФК	12.2	30	2
	≤ 6.5	30	3
	3.5	20	2
Аллилацетат [1]	160	80	2
Аллилхлорид [1]	70	80	2
Четвертичная соль 10* [10]	1.4	18	2
	4.2	40.5	2

* Мономерная соль N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорид.

Снижение вклада C_m может быть связано как с уменьшением самой величины C_m , так и с увеличением скорости полимеризации мономера 2 · ТФК по сравнению с 1 · ТФК.⁶ Отметим, что при полимеризации 2 · ТФК достигнуты такие же величины ММ (и даже несколько большие), как и при полимеризации мономера 1 · ТФК в аналогичных условиях.

Как следует из экспериментальных данных для полимеризации 1 · ТФК, увеличение исходной концентрации мономера влияет на величину константы передачи цепи на мономер C_m . Это указывает на зависимость отношения k_m/k_p (k_m – константа скорости реакции передачи цепи на мономер) от концентрации мономера.

При равенстве предэкспоненциальных факторов реакций роста и передачи цепи на мономер для аллильных соединений величину C_m можно выразить следующим образом:

$$C_m = \exp\{(E_p(\epsilon, [M]) - E_m(\epsilon, [M]))/RT\} = \exp\{-\Delta E(\epsilon, [M])/RT\} \quad (2)$$

Выше было показано, что величина ΔE зависит от диэлектрической проницаемости среды ϵ , и эта зависимость проявляется в большей степени для лучше сольватированных структур, в частности, менее объемных структур с меньшим числом заместителей (табл. 2). Так, уменьшение ϵ практически не влияет на величину ΔE для взаимодействий катиона четвертичного диаллилдиметиламмония (схема 1, реакции (3а) и (6)). Для реакций третичного диаллилметиламмония – катиона мономера 1 (схема 1, реакции (2а) и (5)) разность энергий активации ΔE увеличивается с уменьшением диэлектрической константы ϵ (табл. 2). Отсюда следует, что при полимеризации 1 · ТФК ве-

⁶ Можно сделать предварительные оценки, которые дадут соотношение вкладов – кинетического и передачи цепи на мономер в уравнении Майо. Используя приблизительные значения величин K , α (на основе данных для образцов Р47 и Р49 $K = 8.76 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.3$), можно оценить значения M_{η} для образцов Р45 и Р50 как 39700 и 23800 соответственно. Тогда, учитывая половинный порядок скорости полимеризации по инициатору и используя соотношение Майо для процессов получения Р45 и Р50, можно показать, что C_m и кинетический член в уравнении Майо для получения Р50 (обозначим его A) связаны соотношением $C_m = 0.378A$. В то же время при полимеризации мономера 1 · ТФК в идентичных условиях (образец Р41) параметры уравнения Майо связаны соотношением $C_m = 3.278A$. Отсюда очевидно, что в отличие от полимеризации 1 · ТФК при полимеризации 2 · ТФК материальная длина цепи определяется как ее кинетической длиной, так и константой передачи на мономер.

личина C_m не может быть постоянной в широком диапазоне ϵ , она должна уменьшаться в слабо полярных аprotонных растворителях по сравнению с ее значением в разбавленных водных растворах мономера (как вытекает из сказанного, для мономерной соли 2 · ТФК этот эффект, по-видимому, может проявляться в еще большей степени).

Известно, что диэлектрическая проницаемость водных растворов простых электролитов падает с увеличением их концентрации [31]. В результате исследований диэлектрических свойств водных растворов синтезированных мономерных солей 1 · ТФК и 2 · ТФК (проведенных в лаборатории структуры водных растворов ИОНХ РАН) было установлено значительное уменьшение значений ϵ в области больших концентраций (до $[M] = 2.5$ моль/л): более чем в 2 раза по сравнению с разбавленными растворами [32]. Таким образом, исходя из наших экспериментальных данных и теоретических рассмотрений, константа передачи цепи на мономер в описанных системах зависит от концентрации мономера. Уравнение (2) включает в себя эту неявную зависимость C_m от ϵ и $[M]$.

Очевидно, что уменьшение ϵ при изменении концентрации $[M]$ от 2.0 до 3.0 моль/л не столь значительно, чтобы заметно повлиять на величины энергий активации реакций. Здесь существенную роль могут играть агрегации мономера, в частности, контактные ионные пары, возникающие в насыщенных растворах при концентрации $[M] = 3.0$ моль/л. Известно, что присутствие противоиона в контактной ионной паре приводит к заметному уменьшению свободной энергии электростатической сольватации и соответственно увеличению энергий активации реакций с участием ионных форм [31].

Мы рассчитали (в рамках модели поляризованного континуума с использованием метода MNDO-PM3) свободные энергии электростатической $\Delta G_{\text{эл}}$ и специфической $\Delta G_{\text{сп}}$ сольватации ионных фрагментов диссоциированной соли 1 · ТФК и ее контактной ионной пары в растворах. Величина $\Delta G_{\text{эл}}$ катиона протонированного мономера 1 при $\epsilon = 80$ оценивается в -218.2 кДж/моль. Если учесть, что с увеличением длины алкильных заместителей значение $\Delta G_{\text{эл}}$ уменьшается, этот результат согласуется с экспериментальными данными для катиона Me_3NH^+ , $\Delta G_{\text{эл}}$ которого составляет -246.2 кДж/моль [33]. Для аниона CF_3COO^-

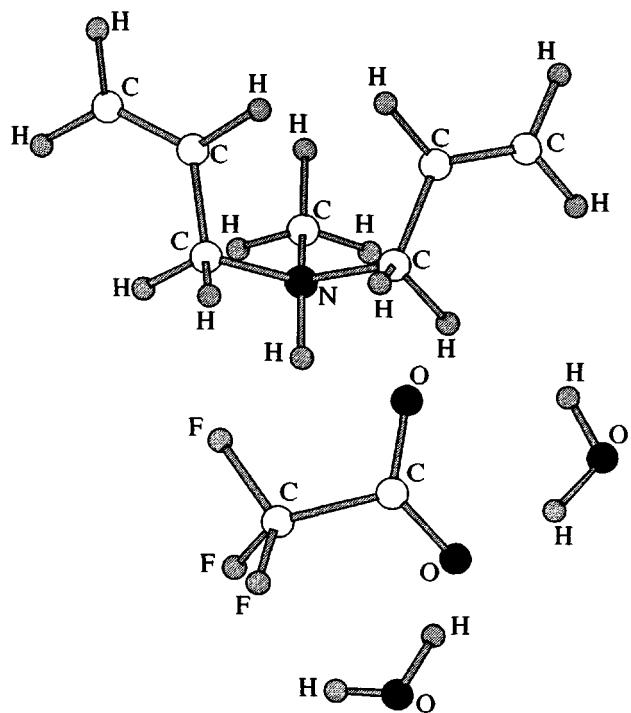


Рис. 5. Структура контактной ионной пары 1 · ТФК с двумя молекулами H_2O в координационной сфере аниона ТФК, рассчитанная методом MNDO-PM3 с учетом электростатической (модель поляризованного континуума) и специфической сольватации за счет образования водородных связей с молекулами H_2O .

аналогичный расчет с учетом специфической сольватации за счет образования атомами О водородных связей с четырьмя молекулами воды дает величину $(\Delta G_{\text{эл}} + \Delta G_{\text{сп}}) = -287.6$ кДж/моль (для сравнения экспериментальное значение $(\Delta G_{\text{эл}} + \Delta G_{\text{сп}})$ для аниона MeCOO^- составляет -343.6 кДж/моль [33]). Таким образом, по данным расчета сумма свободных энергий электростатической и специфической сольватации ионных фрагментов соли 1 · ТФК, диссоциированной в водном растворе, равна -505.8 кДж/моль. В то же время рассчитанная величина $\Delta G_{\text{эл}}$ недиссоциированной ионной пары 1 · ТФК в модельной среде с $\epsilon = 80$ составляет -79.8 кДж/моль. Явный учет специфической сольватации за счет образования водородных связей с двумя молекулами воды (кластер на рис. 5) увеличивает значение суммарной энергии сольватации $(\Delta G_{\text{эл}} + \Delta G_{\text{сп}})$ контактной ионной пары 1 · ТФК до -96.1 кДж/моль. Таким образом, свободная энергия электростатической и специфической сольватации контактной ионной пары в растворе значительно ниже суммы указанных энергий ее ионных составляющих.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены механизмы конкурирующих реакций роста и передачи цепи на мономер при полимеризации мономеров ряда диаллиламина, и на основании этого предложены новые мономерные системы — эквимольные трифторацетатные соли мономеров ряда диаллиламина. Данные системы имеют ряд важных отличительных черт. Благодаря тому, что в растворах указанных соединений мономеры находятся практически полностью в протонированной форме, при их полимеризации устранены все явления деградационной передачи цепи на мономер, свойственные аллильным мономерам. Определенные экспериментально относительно низкие по сравнению с полимеризацией аллильных соединений константы передачи цепи на мономер указывают на принципиальную возможность получения полимеров с высокими значениями ММ на основе вторичных и третичных диаллиламмониевых солей.

При небольших скоростях инициирования материальная длина цепи полимеров на основе диаллилметиламина в значительной степени определяется константой передачи цепи на мономер и сравнительно мало зависит от кинетической длины цепи. Наблюдается явная зависимость константы передачи цепи от концентрации мономера в области низких разбавлений трифторацетата диаллилметиламмония. Это связано, как мы полагаем, с эффектами влияния сольватирующей среды концентрированных растворов электролита на энергетику реакции передачи цепи на мономер при полимеризации третичных и, по-видимому, вторичных аммониевых форм. В этой же области высоких начальных концентраций мономера ($[M] > 1.5$ моль/л) наблюдается резко возрастающая степенная зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера, которая не компенсируется традиционным учетом относительной вязкости исходной мономерной системы в рамках модели Норта, что, по нашему мнению, связано с влиянием структурных свойств полимеризационной среды на процессы обрыва и, возможно, роста макроцепей.

Синтезированные в обычных условиях в присутствии химического радикального инициатора новые полимерные продукты с ММ, достигающей $(3-6) \times 10^4$ и более, можно считать высокомолекулярными полимерами. Величины P_w превос-

ходят на один–три порядка значения, полученные ранее ($P_w = 4–12$) для образцов полисоли, синтезированной из гидрохлорида диаллилметиламина [9]. Очевидно, в изученных ранее полимеризационных системах не было достигнуто такое кислотно–основное равновесие, при котором мономер находился бы преимущественно в протонированной форме.

Полученные результаты открывают возможность для создания семейства новых высокомолекулярных полiamинов, полиэлектролитов катионного типа и полиоснований на основе мономеров ряда диаллиламина в некватернизованной форме, обладающих достаточно широкими возможностями для химической модификации.

Авторы выражают благодарность Г.С. Денисову (Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет) за ценные консультации по вопросу комплексов с переносом протона и С.А. Купцову (ИНХС РАН) за проведение ДСК-измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bartlett P.D., Altschul R. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 5. P. 812.
2. Litt M., Eirich F.R. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. № 146. P. 379.
3. Щербина Ф.Ф., Федорова И.П., Горлов Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 2042.
4. Зубов В.П., Гарина Е.С., Корнильева В.Ф., Мастерова М.Н., Кабанов В.А., Полак Л.С. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 100.
5. Мастерова М.Н., Андреева Л.И., Зубов В.П., Полак Л.С., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1957.
6. Крейндель М.Я., Андреева Л.И., Каплан А.М., Голубев В.Б., Мастерова М.Н., Зубов В.П., Полак Л.С., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2233.
7. Маддукури Виджая Кумар, Мастерова М.Н., Голубев В.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1979. Т. 20. № 5. С. 490.
8. Zubov V.P., Vijaya Kumar M., Masterova M.N., Kabanov V.A. // J. Macromol. Sci., Chem. 1979. V. 13. № 1. P. 111.
9. Jakson M.B. // J. Macromol. Sci., Chem. 1976. V. 10. № 5. P. 959.
10. Кабанов В.А., Топчев Д.А. // Высокомолек. соед. 1988. Т. 30. № 4. С. 675.
11. Butler G.B. Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization. New York: Marcel Dekker, 1992.
12. Harada S., Arai K. // Makromol. Chem. 1967. B. 107. S. 78.
13. Методология количественного органического элементного микроанализа / Под ред. Гельман Н.Е. М.: Химия, 1987. С. 189.
14. Archibald W.J. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.
15. Громова Г.Л., Васильева Ю.А., Клещева Н.А., Тимофеева Л.М., Березкин В.Г., Топчев Д.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1277.
16. Тимофеева Л.М., Васильева Ю.А., Клещева Н.А., Топчев Д.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. Т. 48. № 5. С. 865.
17. Timofeeva L.M., Vasilieva Y.A., Kleshcheva N.A., Gromova G.L., Topchiev D.A. // Int. J. Quantum Chem. 2002. V. 88. № 5. P. 531.
18. Васильева Ю.А., Клещева Н.А., Громова Г.Л., Филатова М.П., Ребров А.И., Тимофеева Л.М., Топчев Д.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. Т. 49. № 3. С. 430.
19. Timofeeva L.M., Vasilieva Y.A., Kleshcheva N.A., Gromova G.L., Timofeeva G.I., Rebrov A.I., Topchiev D.A. // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 16. P. 2296.
20. Молекулярные взаимодействия/Под ред. Ротайчик Г., Орвилл-Томас У. М.: Мир, 1984.
21. Dega-Szafrań Z., Grundwald-Wysplanska M., Szafrań M. // Spectrochim. Acta. A. 1991. V. 47. № 5. P. 543.
22. Ma J.C.N., Warnhoff E.W. // Canad. J. Chem. 1965. V. 43. № 6. P. 1849.
23. Johns S.R., Willing R.I., Middleton S., Ong A.K. // J. Macromol. Sci., Chem. 1976. V. 10. № 5. P. 875.
24. Топчев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Крапивин А.М., Шрейдер В.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1982. Т. 24. № 6. С. 473.
25. Wiberg K.N., Cheeseman J.R., Ochterski J.W., Frisch M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 24. P. 6535.
26. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959.

27. North A.M., Reed G.A. // *J. Polym. Sci. A*. 1963. V. 1. № 4. P. 1311.
28. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. М.: Химия, 1989.
29. Alagona G., Ghio C., Kollman P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. № 2. P. 185.
30. Odian G. *Principles of Polymerization*. New York: Wiley, 1991. P. 22.
31. Энгелес С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1975.
32. Неопубликованные результаты.
33. Chudinov G.E., Napolov D.V., Basilevsky M.V. // *Chem. Phys.* 1992. V. 160. № 1. P. 41.

Synthesis of Novel Polymers Based on Monomers of the Diallylamine Series: Mechanistic and Kinetic Study

L. M. Timofeeva*, N. A. Kleshcheva*, Yu. A. Vasil'eva*, **G. L. Gromova**,
G. I. Timofeeva**, and M. P. Filatova*

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Using semi-empirical quantum-chemical calculations, potential energy profiles of model radical reactions of chain propagation and chain transfer to monomer were computed for the polymerization of monomers of the diallylmethylamine series; based on these data, an approach to preparing high-molecular-mass polymers starting from compounds of the allyl and diallylamine series in the nonquaternized form was developed. New monomer systems—equimolar trifluoroacetate salts of diallylmethylamine and diallylamine—were synthesized. It was demonstrated that in solutions of these salts, monomer molecules occur in the protonated form. Novel polymers, secondary and tertiary polyamines—polydiallylammonium salts and their polybases with $M_w = (3-6) \times 10^4$ and higher—were prepared by radical polymerization. Mechanisms and kinetics of polymerization processes were examined; it was established that chain termination proceeds according to the bimolecular mechanism and the degradative chain transfer to monomer is transformed into the effective chain transfer.