

УДК 541(64+515):542.952:537.226

# ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРОЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ<sup>1</sup>

© 2008 г. Л. М. Тимофеева\*, Н. А. Клещева\*, Д. В. Логинова\*\*,  
А. С. Лилеев\*\*, А. К. Лященко\*\*

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

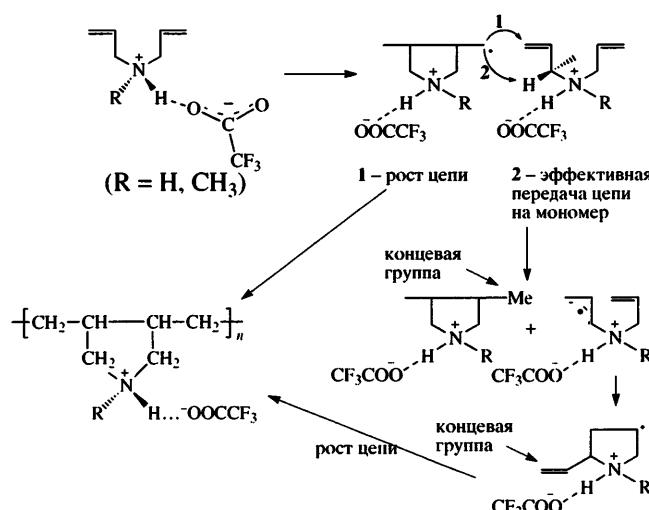
\*\*Институт общей неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Измерены комплексная диэлектрическая проницаемость в интервале частот 7.5–25.0 ГГц и низкочастотная удельная электропроводность водных растворов diallylammonium salts (трифторметилатов diallyl- и diallylmethylammonium, хлорида diallyldimethylammonium) при 293–308 К в широком диапазоне концентраций. На основании полученных данных рассчитаны параметры диэлектрической релаксации. Проведен расчет числа молекул воды в сольватной оболочке изученных солей. Установлена корреляция концентрационного поведения начальной скорости радикальной полимеризации diallylammonium salts и константы скорости бимолекулярного обрыва цепи с особенностями строения водных растворов мономеров. Выявлена роль “свободной” воды в исходных растворах солей, наличие которой в системе ответственно за характер концентрационного поведения элементарных констант скорости полимеризации – роста и передачи цепи на мономер, бимолекулярного обрыва цепи.

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к процессам радикальной полимеризации новых мономерных систем – трифторметилатов N,N-дiallyl-N-methylammonium (ДАМА) [1, 2] и N,N-дiallylammonium (ДАА) [2] связан прежде всего с тем, что в этих процессах удалось преодолеть принципиальные трудности, обусловленные с деградационной передачей цепи на мономер (отрыв радикалом атома H от  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> алильной группы), свойственной полимеризации алильных мономеров [3–5]. В работах [1, 2] был использован подход, ключевым моментом которого является создание в полимеризующейся среде подавляющего количества протонированных форм мономеров ряда diallylамина [6, 7]. Благодаря этому конкурентная способность радикальной реакции передачи цепи на мономер уменьшается, а сама деградационная передача цепи

трансформируется в эффективную передачу. Обрыв цепи протекает по бимолекулярному механизму, ММ полимеров достигает  $(6.0\text{--}6.5) \times 10^4$  [1, 2]. Ниже приведена схема полимеризации мономеров.



(условия полимеризации: H<sub>2</sub>O, радикальный инициатор – персульфат аммония, T = 30 и 50°C; hν, T = 20°C. Концевые группы – Me и CH<sub>2</sub>=CH)

<sup>1</sup> Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

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

Исследуя кинетику радикальной полимеризации новых мономеров [1, 2], мы обнаружили явления, отличающие данные процессы от известных случаев, в частности полимеризации четвертичной соли – хлорида N,N-диаллил-N,N-диметиламмония (ДАДМА) [8, 9]. Отличительными особенностями являются наблюдаемые в области исходных концентраций мономера  $[M] > 1$  моль/л: 1) степенная зависимость начальной скорости полимеризации  $v$  от  $[M]$  с переменным возрастающим порядком в области  $1.0 < [M] \leq 1.5$  моль/л (рис. 1), которая не линеаризуется с помощью традиционной поправки на относительную вязкость  $(\eta_{\text{отн}})^{1/2}$ , учитывающей в рамках модели Норта [10] влияние  $\eta_{\text{отн}}$  исходной мономерной смеси на сегментальную диффузию макрорадикалов в процессе обрыва; 2) уменьшение константы передачи цепи на мономер  $C_m$  с ростом  $[M]$ . Последнее имеет большое значение, так как при низких скоростях инициирования, в частности, при полимеризации трифторацетата ДАДМА, материальная длина цепи в значительной степени определяется величиной  $C_m$  [1, 2]<sup>2</sup>.

Указанные явления свидетельствуют о существенном влиянии среды на основные кинетические характеристики процесса. Исследование природы таких явлений важно для понимания механизмов влияния среды на радикальную полимеризацию ионогенных мономеров и представляет также практический интерес, поскольку синтезированные новые вторичные и третичные полiamины ряда полидиаллиламинов (схема) обладают высокой антибактериальной активностью, эффективность которой для ряда бактерий зависит от ММ полимеров [11].

Трудности в понимании особенностей радикальной полимеризации катионогенных солей связаны с тем, что поведение их растворов зависит от многих факторов: природы электролита и

<sup>2</sup> При полимеризации указанных систем достигнуты относительно низкие значения  $C_m$ . Например, для трифторацетата ДАДМА  $C_m = (3.5-12.2) \times 10^{-3}$  [1, 2], что сравнимо со значениями  $C_m$  для полимеризации хлорида ДАДМА  $((1.4-4.2) \times 10^{-3}$  [8]).

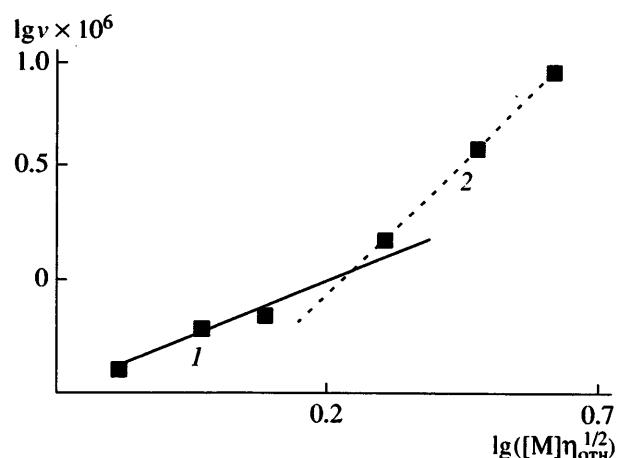


Рис. 1. Концентрационная зависимость начальной скорости полимеризации трифторацетата ДАДМА с учетом поправки на относительную вязкость  $\eta_{\text{отн}}$  исходной смеси.  $[I] = 1 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T = 50^\circ\text{C}$ . Описывается уравнением  $y_1 = 0.9267x - 0.2384$  при  $[M] \leq 1$  моль/л (1) и уравнением  $y_2 = 2.3859x - 0.5629$  при  $[M] \geq 1.5$  моль/л (2).

полиэлектролита, концентрации компонентов раствора, температуры (см. работы [12–15] и ссылки в них). В то же время указанные характеристики определяют структуру и диэлектрические свойства таких растворов. Цель данной работы – установить взаимосвязь между концентрационным поведением основных параметров радикальной полимеризации мономеров ряда диаллиламина и структурными и диэлектрическими свойствами модельных полимеризационных смесей, прежде всего исходных растворов.

Для исследования структурных и молекулярно-кинетических свойств водных растворов солей использованы методы сверхвысокочастотной диэлектрической спектроскопии и низкочастотной электропроводности. При изучении водных растворов простых электролитов были выявлены общие закономерности изменения диэлектрических релаксационных параметров различных водно-электролитных систем, включая высококонцентрированные растворы [16–20]. Была разработана общая модель структурных и молекулярно-кинетических изменений при переходе от разбавленных к концентрированным растворам простых солей [21, 22]. В настоящей работе предстояло развить и обобщить эти модели на

растворы органических ионов сложного строения с тем, чтобы установить механизм влияния среды на полимеризационную способность катионогенных мономеров в процессах радикальной полимеризации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Исходные вещества*

Использовали реагенты отечественного производства квалификации х.ч., за исключением N,N-диаллиламина, хлорида ДАДМА (Германия, "Aldrich", ч.д.а.) и трифтормукусной кислоты (Германия, "Riedel-de-Haen", ≥99%).

N,N-Диаллил-N-метиламин получали по известной методике [23] из  $\text{MeNH}_2$  и аллилхлорида  $\text{AlCl}$ . Хроматографически чистый ДАМА имел  $T_{\text{кип}} = 108\text{--}110^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{19} = 1.4308$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (1.13 моль/л,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ):  $\delta = 2.16$  (с, 3Н,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 2.98 (д, 4Н, 2  $\alpha\text{-CH}_2$ ,  $J = 5.89$  Гц), 5.13 (м, 4Н, 2  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 5.78 м.д. (м, 2Н, 2  $\beta\text{-CH}$ ).

### *Получение мономерных солей*

Трифторацетат ДАМА получали по методике [1, 2]. Состав и структура подтверждены элементным анализом и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопией. ЯМР  $^1\text{H}$  (1.13 моль/л,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ):  $\delta = 2.78$  (с, 3Н,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 3.80 (д, 4Н, 2  $\alpha\text{-CH}_2$ ,  $J = 6.96$  Гц), 5.53 (м, 4Н, 2  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 6.03 м.д. (м, 2Н, 2  $\beta\text{-CH}$ ). Синтезированная соль представляет собой при комнатной температуре прозрачную маслянистую жидкость. По данным ДСК, температура плавления  $6.4^\circ\text{C}$  [1, 2].

Трифторацетат ДАА получали по методике [2]. Состав и структура подтверждены элементным анализом и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопией. ЯМР  $^1\text{H}$  (1.13 моль/л,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ):  $\delta = 3.71$  (д, 4Н,  $J = 6.43$  Гц, 2  $\alpha\text{-CH}_2$ ); 5.47 (м, 4Н, 2  $\gamma\text{-CH}_2$ ); 6.00 м.д. (м, 2Н, 2  $\beta\text{-CH}$ ). Полученная соль представляет собой при комнатной температуре белые кристаллы. По данным ДСК,  $T_{\text{пл}} = 57.5^\circ\text{C}$  [2].

### *Методы измерений и расчета диэлектрических параметров*

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов проводили при 288, 298 и 308 К, на частотах 7.5, 10.0, 13.0, 16.0, 18.9, 22.0 и 25.0 ГГц. Для измерений комплексной диэлектрической проницаемости в сантиметровом диапазоне длины волн использовали метод "цилиндрического стерженька" в волноводе [24]. Более подробно аппаратура и методика измерений описаны в работе [25]. Значения относительной погрешности величин  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  составляли 1.5–2.0 и 2.0–2.5% соответственно.

Удельную электропроводность растворов измеряли в том же интервале концентраций и температур в U-образной стеклянной ячайке с гладкими платиновыми электродами, используя цифровой измеритель Е 7–8 на частоте 1 кГц. Терmostатирование ячейки осуществляли в терmostате U-8 с точностью  $\pm 0.05$  К. Погрешность измерения электропроводности не превышала  $\pm 0.5\%$ . Полученные экспериментальные значения совпадают с имеющимися в литературе в пределах указанных погрешностей.

Комплексная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon^*$  равна [16, 17]

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'',$$

где  $\epsilon'$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon''$  – полные потери. Дипольные потери рассчитывали по формуле

$$\epsilon_d'' = \epsilon'' - \epsilon_i''$$

Здесь  $\epsilon_i''$  – ионные потери,  $\epsilon_i'' = \kappa/(\epsilon_0\omega)$  [17] ( $\kappa$  – удельная электропроводность раствора,  $\omega$  – круговая частота).

Релаксация молекул воды в растворе при всех изученных температурах описывается уравнением Коула–Коула [16] с симметричным распределением времени релаксации

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - i\tau\omega^{1-\alpha}}$$

В этом выражении  $\epsilon_s$  – низкочастотный предел области дисперсии (статическая диэлектрическая постоянная),  $\tau$  – время диэлектрической релаксации,  $\alpha$  – параметр распределения времен релаксации,  $\epsilon_\infty$  – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии. Высокочастотный предел диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$  для растворов был принят равным пяти. Его температурная и концентрационная зависимости не учитывались, так как в работах [18, 19] было показано, что изменения значений  $\epsilon_s$  и  $\tau$ , обусловленные небольшими отличиями  $\epsilon_\infty$  от пяти, находятся в пределах погрешности определения  $\epsilon_s$  и  $\tau$ .

На комплексной плоскости, расположив по оси действительных чисел  $\epsilon'$ , а по оси мнимых  $\epsilon_d''$  построили круговые диаграммы. Найдены значения статической диэлектрической проницаемости и времени релаксации. Статическую диэлектрическую константу  $\epsilon_s$  определяли по диаграммам Коула–Коула круговой экстраполяцией на нулевую частоту. Время диэлектрической релаксации  $\tau$  находили графически из частотной зависимости функции  $[(\epsilon_s - \epsilon')^2 + (\epsilon_d'')^2]/[(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + (\epsilon_d'')^2]$ , которая в логарифмических координатах представляет собой прямую линию, точка пересечения которой с осью абсцисс отвечает частоте, соответствующей времени релаксации. Ошибка определения  $\tau$  составляла 5%.

Первые результаты диэлектрических исследований, полученные при измерениях в диапазоне частот 13–25 ГГц, были опубликованы в работах [26, 27]. В настоящей работе проведены дополнительные измерения, в частности, на более низких частотах 7.5 и 10.0 ГГц. Это позволило уточнить данные по значениям  $\epsilon_s$  и  $\tau$  в области высоких концентраций растворов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Концентрационные изменения структуры растворов диаллиламмониевых солей*

Были сделаны предварительные оценки, позволяющие судить об изменении структуры растворов рассматриваемых солей по мере роста их

концентрации. Представляло интерес получить приблизительное значение граничной концентрации (или некоторого концентрационного интервала), при которой в растворе отсутствует объемная “свободная” вода, т.е. все молекулы воды являются ближайшими соседями растворенных ионов, при этом гидратные оболочки ионов заполнены. Было оценено число молекул воды  $n_0$  в монослое вокруг растворенной ионной частицы для всех катионов и анионов диссоциированных солей. Мы воспользовались приближением, предложенным в работе [28], в котором молекулы растворенного иона и воды полагаются сферами с радиусами  $R_i$  и  $R_w$  соответственно. Рассчитывали максимальное число  $n$  сфер воды, которые могут быть плотно размещены на поверхности плоскости, площадь которой равняется площади сферы радиуса  $R_i + R_w$ . Легко показать, что в данном случае  $n$  находится по формуле [28]

$$n = 2\pi/3^{1/2}[(R_i + R_w)/R_w]^2 \quad (1)$$

Для оценки площадей и соответствующих значений  $R_i$  и  $R_w$  растворенных ионов и молекул воды нами были использованы результаты квантово-химических расчетов [6, 7] свободных энергий электростатической сольватации диаллиламмониевых катионов  $\text{All}_2\text{Me}_2\text{N}^+$ ,  $\text{All}_2\text{MeNH}^+$ . Соответствующие данные для ионов  $\text{All}_2\text{NH}_2^+$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  и молекулы воды получены в настоящей работе. В этих расчетах, осуществленных в рамках модели поляризованного континуума [29] по программе [30], растворитель моделируется самосогласованным реактивным полем. Растворенная частица располагается в полости, “вырезанной” в модельном растворителе, форма и размер которой согласуются с пространственной структурой химической системы. Пространственные геометрические параметры растворенной системы оптимизируются в ходе квантово-химического расчета [30], осуществленного для рассматриваемых ионов полуэмпирическим методом PM3 [31]. Используя полученную в квантово-химическом расчете величину  $S$  площади поверхности, образованной химической системой полости, мы оценивали значение радиуса  $R$  соответствующей

**Таблица 1.** Оценка числа молекул воды в монослое вокруг растворенного иона по формуле (1)\*

Ион	$S$ полости, $\text{\AA}^2$	$R_i, \text{\AA}$	$n$ по формуле (1)	$n_0 = 0.8n$
All <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	214.3	4.13	36.5	29
All <sub>2</sub> MeNH <sup>+</sup>	202.9	4.02	35.2	28
All <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	181.2	3.80	32.6	26
CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	111.5	2.98	23.9	19
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	94.0	2.74	21.6	16.8**

\* Радиус молекулы воды  $R_w = 1.9 \text{ \AA}$  получен из площади полости  $S = 11.4 \text{ \AA}^2$ .

\*\* Расчет методом Монте-Карло [34].

**Таблица 2.** Число молей H<sub>2</sub>O на 1 моль соли в растворах солей различной концентрации\*

[M], моль/л	Трифторацетат ДАМА, моли (с учетом плотности растворов при 30°C)	Трифторацетат ДАМА, моли	Трифторацетат ДАА, моли	Хлорид ДАДМА, моли
0.6	82	80	81	84
0.8	59	57	58	60
1.0	45	43	44	46
1.5	27	24	25	28
2.0	17	15	16	19
2.5	12	10	10	13
3.0	8	6	7	10

\* Концентрации, при которых с ростом [M] в растворах солей отсутствует "свободная" вода, отделены штриховой линией.

сферы с площадью поверхности, равной  $S$ , по стандартной формуле:  $R = 1/2(S/\pi)^{1/2}$ .

Очевидно, что в случае органических ионов сложного строения размер образуемой в растворителе полости должен зависеть от пространственной конформации иона. В настоящей работе рассматривались диаллиламмониевые катионы, All-группы которых образуют пространственную конформацию *транс*(All)-*транс*(All). По данным работ [6, 7], такая конформация является наиболее предпочтительной по энталпии образования и занимает наибольшую полость в модельном растворителе. Это согласуется с результатами исследования методом комбинационного рассеяния [32] конформационных изменений иона Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> в водных растворах, согласно которым данный кation в конформации *транс*-*транс*-*транс*-*транс* окружен наибольшим числом молекул воды.

В табл. 1 представлены рассчитанные площади поверхностей указанных полостей, радиусы  $R_i$  и  $R_w$  и значения  $n$ , найденные по формуле (1). Оцененные в рамках модели [28] величины  $n$  должны быть завышены (по мнению авторов этой работы – до 20%), поскольку в указанной модели не учитываются взаимодействия между молекулами воды. Так, рассчитанное по формуле (1)  $n$  для Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> составляет 34.5 [28]. В исследовании [33] гидратации катиона Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> методом ЯМР высокого разрешения показано, что он координирует в монослое 31 молекулу воды. Для сравнения мы оценили  $n$  для аниона CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, используя описанную выше процедуру (табл. 1). Полученное значение  $n$  на 20% больше координационного числа аниона CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> в воде, рассчитанного методом Монте-Карло [34]. При этом найденная в работе энталпия гидратации ацетат-аниона (как

и других ионов) близка к экспериментальной, что указывает на достоверность результатов работы [34]. Учитывая сказанное, мы полагали в окончательном варианте, что искомые числа  $n_0$  на 20% ниже оцененных в рамках приближения по формуле (1) значений  $n$  (табл. 1).

Координационное число аниона  $\text{Cl}^-$  в водном растворе ( $n = 6$ ) взято из работы [35], где числа гидратации анионов были найдены методом дифференциальной ИК-спектроскопии. Нужно отметить, что значения чисел гидратации  $\text{Cl}^-$  варьируют от ~4 до ~8 в зависимости от метода определения. Данные [35] коррелируют с рядом других исследований.

Суммируя значения  $n_0$  для соответствующих катионов и анионов, мы получим для каждой из солей значение числа молекул воды  $N$  в монослоях вокруг растворенных ионных составляющих диссоциированной соли. Для хлорида ДАДМА, трифторацетатов ДАМА и ДАА величины  $N$  равны 35, 47 и 45 соответственно.

При сопоставлении полученных значений  $N$  с мольной концентрацией растворов (табл. 2) видно, что в растворах трифторацетатов ДАМА и ДАА при  $[M] \geq 1.0$  моль/л должна отсутствовать свободная вода и, более того, в них не обеспечивается полное заполнение гидратных оболочек ионов. Для растворов хлорида ДАДМА качественное изменение структуры растворов должно наблюдаться при концентрации, близкой к  $[M] = 1.5$  моль/л.

Подтверждение этим предварительным оценкам следует из результатов исследований электропроводности водных растворов солей (рис. 2). Концентрационная зависимость удельной электропроводности  $\kappa$  имеет максимум, наличие которого является общим свойством растворов электролитов. Согласно структурной модели [21, 22], его появление связывается с исчезновением “свободной” структурированной воды при концентрациях, превышающих граничную область значений  $[M]$ . За пороговыми концентрациями структура раствора строится на основе перекрывания гидратных оболочек ионов, появляются ионные и ионно-водные агрегаты. Из рис. 2 следует, что для растворов трифторацетатов ДАМА

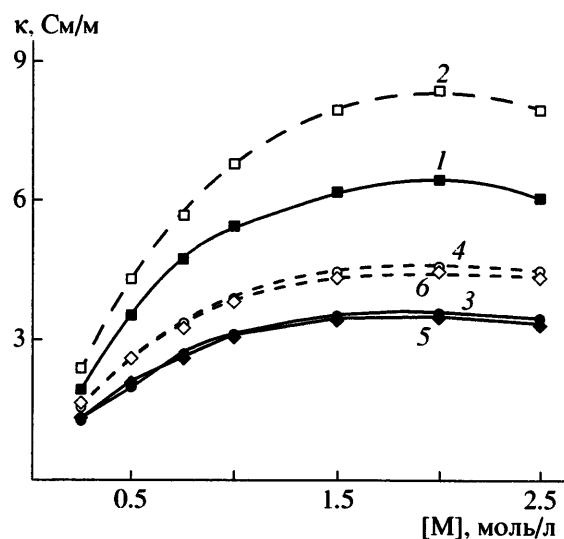


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности водных растворов солей: хлорида ДАДМА (1, 2), трифторацетатов ДАА (3, 4) и ДАМА (5, 6) при 298 (1, 3, 5) и 308 K (2, 4, 6).

и ДАА область близких по значениям максимальных величин  $\kappa$  соответствует диапазону концентраций  $1.5 < [M] \leq 2.0$  моль/л, а для растворов хлорида ДАДМА максимальная величина  $\kappa$  достигается при  $[M] = 2.1$  моль/л.

Небольшие значения удельных электропроводностей растворов трифторацетатов ДАМА и ДАА по сравнению со значениями  $\kappa$  для хлорида ДАДМА, как и сама форма зависимости  $\kappa-[M]$  для первых двух солей, свидетельствуют о низкой подвижности аниона  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  по сравнению с  $\text{Cl}^-$ .

Об изменении структуры растворов и, в частности, об отсутствии в растворе свободной воды можно также судить по виду температурных зависимостей  $\epsilon_s$  (рис. 3). Уменьшение в растворе количества свободной тетраэдрической воды с ростом концентрации электролита ведет к уменьшению абсолютного значения отрицательного температурного коэффициента зависимости  $\epsilon_s-T$  [19, 20]. Для растворов трифторацетата ДАМА (рис. 3б) нулевой наклон зависимости  $\epsilon_s-T$  наблюдается в области концентраций  $1.0 < [M] < 1.5$  моль/л. Как видно на рис. 3б, для растворов хлорида ДАДМА такой концентрационной границей является, по-видимому,  $[M] \approx 2.5$  моль/л (с точностью до ошибки измерений). Указанные концентрационные области совпадают в первом приближении с концентрационными границами исчезновения сво-

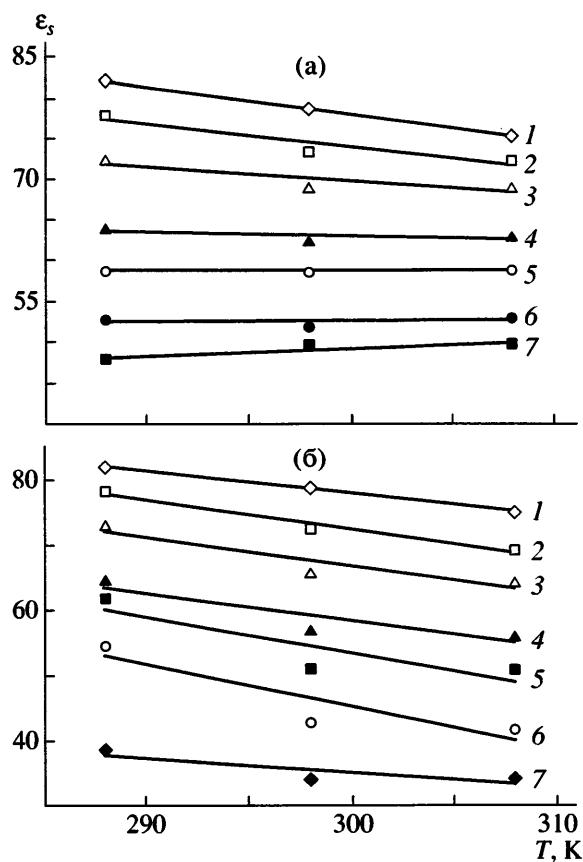


Рис. 3. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости водных растворов трифтогорацетата ДАМА (а) и хлорида ДАДМА (б) при концентрации солей 0 (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 1.0 (4), 1.5 (5), 2.0 (6) и 2.5 моль/л (7).

бодной воды из растворов, установленными из измерений электропроводности.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований установлены границы существования свободной воды в растворах солей. Найденные границы соответствуют оценкам суммарного числа молекул воды в монослоях вокруг ионных составляющих рассматриваемых диссоциированных солей.

#### Влияние диэлектрических свойств и строения растворов на энергетические характеристики элементарных реакций

Для растворов всех изученных солей наблюдается резкое уменьшение значений  $\epsilon_s$  с повышением концентрации, характерное для простых электролитов [16–22] (рис. 4). Мы полагаем, что найденные значения диэлектрических параметров  $\epsilon_s$

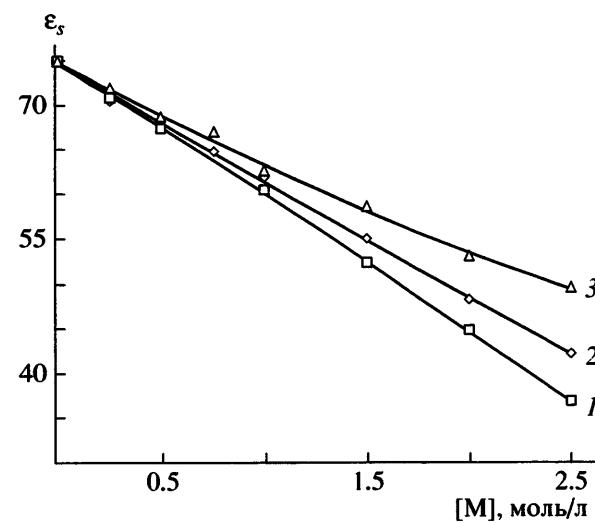


Рис. 4. Концентрационные зависимости статической диэлектрической проницаемости водных растворов хлорида ДАДМА (1), трифтогорацетатов ДАА (2) и ДАМА (3) при 308 К.

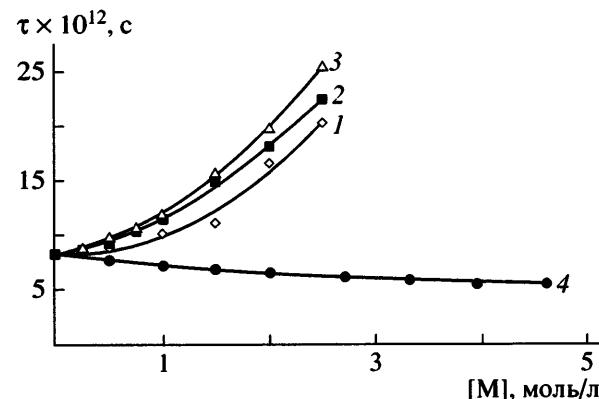


Рис. 5. Концентрационные зависимости времени диэлектрической релаксации водных растворов хлорида ДАДМА (1), трифтогорацетатов ДАА (2), ДАМА (3) и KCl (4) при 298 К.

и  $\tau$  (рис. 5) исходных растворов солей вряд ли значительно отличаются от тех же параметров полимеризационных смесей, в которых исследовалась начальная стадия полимеризации [1, 2]. На этой стадии конверсия мономера составляет всего 3–5%, что не должно сказаться (в пределах точности эксперимента) на величинах  $\epsilon_s$  и  $\tau$ .

Очевидно, что значительное изменение полярности среды должно повлиять на энергетические параметры реакций катионогенных мономеров. По данным квантово-химических расчетов диал-

**Таблица 3.** Расчетные значения свободных энергий электростатической сольватации  $\Delta G_{\text{el}}^{\ddagger}$  переходных состояний альтернативных направлений реакций диаллиламмониевых катионов с собственными радикалами – димеризации и отрыва атома водорода\*

Взаимодействие $M^+ + M^{+\cdot}$	$-\Delta G_{\text{el}}^{\ddagger},$ кДж/моль ( $\epsilon = 80$ )	$(\Delta G_{\text{el}}^{\ddagger} - \Sigma \Delta G_{\text{el}})^{**},$ кДж/моль ( $\epsilon = 80$ )
$\text{All}_2\text{MeNH}^+ + M^{+\cdot}$ .	димеризация	610.4
	отрыв атома Н	637.2
$\text{All}_2\text{Me}_2\text{N}^+ + M^{+\cdot}$ .	димеризация	574.0
	отрыв атома Н	597.5

\* Квантово-химический расчет методом PM3 [31] по программе [30] с учетом эффектов электростатической сольватации в рамках модели поляризованного континуума [29].

\*\* Относительная свободная энергия электростатической сольватации переходного состояния: разность свободных энергий электростатической сольватации переходного состояния и реагентов ( $\Sigma \Delta G_{\text{el}}$ ).

лиламмониевых систем [2, 6, 7], разность  $\Delta E$  энергий активации передачи  $E_m$  и роста цепи  $E_p$  ( $\Delta E = E_m - E_p$ ) должна увеличиваться с уменьшением диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  растворителя, т.е.  $\Delta E = f(\epsilon)$ . Это вызвано тем, что с уменьшением полярности среды повышается энергия кулоновского отталкивания в переходных состояниях radicalных реакций катионных форм. В результате энергии активации  $E_m$  и  $E_p$  увеличиваются. Величина  $E_m$  более чувствительна к вариации  $\epsilon$ , так как переходное состояние реакции отрыва атома водорода характеризуется значительной поляризацией заряда и сольватировано лучше, чем переходное состояние реакции роста [2, 6, 7]. В табл. 3 приведены данные, иллюстрирующие сказанное выше. Зависимость  $\Delta E$  от  $\epsilon$  проявляется в большей степени для лучше сольвированных структур, имеющих меньший объем и число заместителей. В частности, уменьшение  $\epsilon$  практически не влияет на величину  $\Delta E$ , характеризующую взаимодействия катиона четвертичного диаллилдиметиламмония  $\text{All}_2\text{Me}_2\text{N}^+$  [2, 6, 7].

Основываясь на данных [4, 36–38], можно считать, что для реакций диаллиламмониевых катионов предэкспоненциальные множители констант скорости реакций роста и передачи цепи на мономер близки. Значение константы передачи цепи на мономер в таком случае не зависит от предэкспоненциальных факторов реакций и является функцией параметра  $\Delta E/RT$ . Следовательно, с учетом результатов квантово-химических расчетов, уменьшение диэлектрической проницаемо-

сти растворителя  $\epsilon$  должно приводить к уменьшению  $C_m$  согласно формуле

$$\begin{aligned} C_m &= k_m/k_p = \exp\{-(E_m - E_p)/RT\} = \\ &= \exp\{-(\Delta E/RT)\}, \\ \Delta E &= f(\epsilon), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $k_p$  и  $k_m$  – соответственно константы скоростей реакций роста и передачи цепи на мономер.

На основании полученных экспериментальных данных по концентрационным зависимостям диэлектрической проницаемости раствора  $\epsilon_s$  – [M] и результатов расчетов можно полагать, что в реальных системах с повышением концентрации мономера и, следовательно, уменьшением  $\epsilon_s$ , величина  $\Delta E$  увеличивается, т.е.

$$\Delta E = E_m - E_p = f(\epsilon_s) = f([M]) \quad (3)$$

Отсюда, учитывая выражения (2) и (3),

$$C_m = f([M]) \quad (4)$$

Указанные факторы обусловливают наблюдаемую нами при полимеризации трифтогорациетата ДАМА зависимость  $C_m$  от [M] [2, 3], возникающую в отсутствие свободной воды в исходных растворах при  $[M] > 1.0$  моль/л и ведущую к уменьшению  $C_m$  с ростом [M].

Наряду с изменением  $\epsilon_s$  необходимо учитывать и влияние образования сложных ионных и ионно-водных агрегатов, в которых анион находится в непосредственной близости к участвующему в реакции катиону. Известно, что контактное присутствие противоиона вызывает заметное уменьше-

ние свободной энергии электростатической сольватации ионизированной формы и соответственно увеличение энергий активации реакций с участием ионных форм [39]. По нашим оценкам<sup>3</sup> свободная энергия электростатической и специфической сольватации контактной ионной пары трифторацетат–ДАМА значительно ниже суммы указанных энергий ее свободно сольватированных ионных составляющих: катиона  $\text{Al}(\text{II})_2\text{MeN}^+$  и аниона  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  [2]. Как и уменьшение  $\epsilon_s$ , образование контактных ионных пар и более сложных ионных агрегатов должно приводить к увеличению энергетической щели  $\Delta E$  и соответственно уменьшению константы передачи цепи  $C_m$ .

Действительно, значение  $C_m \leq 6.5 \times 10^{-3}$ , характерное для полимеризации трифторацетата ДАМА при  $[M] = 3.0$  моль/л, существенно ниже  $C_m = 12.2 \times 10^{-3}$ , полученного для  $[M] = 2.0$  моль/л [2]. При этом уменьшение  $\epsilon_s$  в таком диапазоне концентраций (2.0–3.0 моль/л) не столь значительно (рис. 4), чтобы могло привести к заметному изменению энергий электростатической сольватации и энергетической щели  $\Delta E$ . Очевидно, в области  $[M] > 2.0$  моль/л изменение энергетических характеристик реакций обусловлено в основном формированием ионных агрегатов.

Рассчитываемые свободные энергии электростатической сольватации  $\Delta G_{el}$  характеризуют процесс сольватации в целом и являются суммой энталпийного  $\Delta H_{el}$  и энтропийного  $-T\Delta S_{el}$  вкладов. Известно приблизительное равенство величин  $\Delta H_{el}$  и  $\Delta G_{el}$  электростатических эффектов [29, 30, 39] (см. также ссылки в приведенных работах). Это позволяет рассматривать изменение энергий активации реакций в растворе как разность величин энергий электростатической сольватации переходного состояния и реагентов. Однако, строго говоря, относительное (относительно реагентов) изменение  $\Delta G_{el}$  переходного состояния приводит не только к изменению энергии активации, но и к изменению константы скорости реакции в растворе.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных и результатов расчетов

[2, 6, 7] можно заключить, что с повышением концентрации мономеров (трифторацетатов ДАМА и ДАА) при  $[M] > 1$  моль/л константы скорости реакций роста и передачи цепи на мономер уменьшаются; изменение  $k_p$  меньше, чем  $k_m$ .

Увеличение времени диэлектрической релаксации  $\tau$  с ростом концентрации солей (что особенно заметно при сравнении с поведением  $\tau$  для KCl) (рис. 5) свидетельствует о значительном уменьшении общей вращательной подвижности молекул свободной воды и воды в первой сольватной оболочке ионов. Уменьшение подвижности молекул воды наблюдалось в растворах алкилзамещенных аммониевых солей [40, 41] (так называемая гидрофобная гидратация [42]). Особенности гидратации в водных растворах исследуемых N-аллилзамещенных солей частично рассмотрены в нашей предыдущей работе [27].

В растворах трифторацетатов ДАМА и ДАА при  $[M] > 1.5$  моль/л время  $\tau > 10^{-11}$ . Это означает, что время реорганизации сольватной оболочки взаимодействующих частиц может стать сравнимым или даже больше времени образования переходного состояния реакции ( $10^{-13} < \tau < 10^{-11}$ ) [39]. В случае реакции отрыва атома водорода, характеризующейся большим по отношению к реагентам перераспределением зарядов в переходном состоянии [2, 6, 7], требующим значительной перестройки исходной сольватной оболочки реагентов, это может привести к неравновесной сольватации переходного состояния [39]. При этом энергия активации реакции передачи цепи на мономер должна повышаться, и разность  $\Delta E$  возрастет тоже. Следовательно, значительное (на порядок и более) увеличение времени релаксации  $\tau$  должно приводить к уменьшению  $C_m$  (см. выражения (2) и (3)).

Таким образом, с изменением концентрации мономера в исходном растворе меняются диэлектрические и структурные особенности среды и, соответственно, ее воздействие на константы скорости элементарных радикальных реакций полимеризации катионогенных форм. Специфика взаимодействия реакционного центра со средой зависит от свойств реагентов и переходного состояния реакции, прежде всего от их химической и электронной структуры, размеров, степени поляризации зарядов, а также природы противоиона.

<sup>3</sup> Квантово-химический расчет методом PM3 [31] по программе [30] с учетом эффектов электростатической сольватации в рамках модели поляризованного континуума [29].

*Связь начальной скорости полимеризации со структурными изменениями водных растворов мономеров*

Из сопоставления кинетических данных (рис. 1) с результатами, приведенными на рис. 2 и 3, а также в табл. 1 и 2, следует, что концентрационная зона возникновения нелинейного эффекта в зависимости  $v-[M]$  при полимеризации трифторацетата ДАМА соответствует границе исчезновения свободной воды в исходной смеси. В “переходной” области  $1.0 < [M] < 1.5$  моль/л порядок реакции и наклон зависимости увеличиваются, достигая наибольших значений в области, соответствующей началу образования ионно-водных агрегатов.

Начальная скорость полимеризации определяется формулой (см., например, работу [43]):  $v = (k_i[\Pi])^{1/2} k_p / (k_o)^{1/2} [M]$ , где  $k_i$  и  $[\Pi]$  – константа скорости инициирования и концентрация инициатора,  $k_o$  – константа скорости бимолекулярного обрыва цепи. В случаях полимеризации четвертичных диаллиламмониевых солей показано [8], что константа скорости инициирования, в частности, персульфатом аммония практически не зависит от  $[M]$  в рассматриваемом диапазоне концентраций. Очевидно, это справедливо и в случае инициирования этим инициатором полимеризации вторичных и третичных диаллиламмониевых солей. Таким образом, для рассматриваемых систем зависимость  $v-[M]$  определяется изменением параметра  $k_p/(k_o)^{1/2}$  с вариацией  $[M]$ . Как обсуждалось выше, величина  $k_p$  должна незначительно уменьшаться с повышением концентрации мономера при  $[M] > 1$  моль/л. Следовательно, возрастающий наклон зависимости  $v-[M]$  обусловлен уменьшением константы скорости бимолекулярного обрыва цепи  $k_o$  с увеличением  $[M]$ . Это означает, что концентрационное поведение параметра  $k_o$  коррелирует с концентрационными изменениями структуры исходных растворов.

Отсюда следуют два важных вывода.

При наличии свободной воды в исходных полимеризационных растворах константы скорости элементарных реакций радикальной полимеризации катионогенных форм не меняются.

Отсутствие свободной воды в исходных растворах и изменение их структуры определяют специфику будущих взаимодействий поликати-

он–противоионы–среда. На начальной стадии полимеризации эти взаимодействия контролируют (в большей степени, чем изменение относительной вязкости исходных растворов с ростом концентрации) транспортно-диффузионные процессы катионных макрорадикалов в реакциях бимолекулярного обрыва цепи и в значительной степени определяют характер концентрационных изменений скорости полимеризации.

Последний вывод становится более понятным, если учесть, что присутствие простой соли в электролит-полиэлектролитном растворе увеличивает степень конденсирования противоионов на макроионе (см. работы [12–15] и ссылки в них). Аналогично с повышением исходной концентрации мономера (и уменьшением диэлектрической проницаемости раствора) должна увеличиваться степень конденсирования противоионов на образующемся макрорадикале (на начальной стадии полимеризации). Это должно приводить к уменьшению его эффективного заряда и соответственно уменьшению скорости диффузии. Существенно, что уже в исходном полимеризационном растворе формируются условия транспорта (на начальной стадии полимеризации) будущих макрорадикалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы установили связь основных характеристик полимеризационной способности катионогенных мономеров со структурой и диэлектрическими свойствами исходных полимеризационных растворов. Показано, что особенности концентрационного поведения основных параметров радикальной полимеризации мономеров ряда диаллиламмония обусловлены изменениями структурных и диэлектрических свойств исходных растворов.

Необходимо подчеркнуть важную роль свободной воды в исходных полимеризационных растворах ионогенных солей. Наличие ее в растворе фактически является критерием концентрационного поведения элементарных констант скорости полимеризации: роста и передачи цепи на мономер, бимолекулярного обрыва цепи.

Для каждой из рассмотренных мономерных солей установлены концентрационные границы

существования свободной воды в исходном растворе.

Концентрационную границу исчезновения свободной воды и область начала образования ионно-водных кластеров можно определить с достаточной степенью достоверности из исследований удельной электропроводности исходных растворов.

Отсутствие концентрационной зависимости константы передачи цепи на мономер при полимеризации четвертичных диаллиламмониевых солей, в частности хлорида ДАДМА [8], а также линейную (с учетом относительной вязкости исходной смеси) концентрационную зависимость начальной скорости полимеризации [8] можно объяснить рядом причин. Во-первых, присутствием свободной воды в исходных полимеризационных растворах до достаточно больших концентраций соли  $[M] \leq 2$  моль/л. Во-вторых, слабо проявляемой для взаимодействий объемистого катиона  $\text{Al}_{12}\text{Me}_2\text{N}^+$  зависимостью параметра  $\Delta E$  от полярности среды [2, 6, 7], как отмечалось выше. Не исключено также, что в случае слабой зависимости величины  $C_m$  от  $[M]$  при высоких начальных концентрациях хлорида ДАДМА (изучена область до  $[M] = 3$  моль/л) она практически не влияет на величину  $1/P_n$  из-за малости  $C_m$  по сравнению с кинетическим членом в уравнении Майо [8] в отличие от полимеризации трифторацетата ДАМА [1, 2].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 10).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Тимофеева Л.М., Клещева Н.А., Васильева Ю.А., Громова Г.Л., Тимофеева Г.И., Филатова М.П. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 916.
3. Bartlett P.D., Altschul R. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 5. P. 816.
4. Litt M., Eirich F.R. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. № 146. P. 379.
5. Zubov V.P., Vijaya Kumar M., Masterova M.N., Kabanov V.A. // J. Macromol. Sci., Chem. 1979. V. 13. № 1. P. 111.
6. Тимофеева Л.М., Васильева Ю.А., Клещева Н.А., Топчев Д.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. Т. 48. № 5. С. 865.
7. 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.
8. Кабанов В.А., Топчев Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 675.
9. Butler G.B. Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization. New York: Marcel Dekker, 1992.
10. North A.M., Reed G.A. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. № 4. P. 1311.
11. Тимофеева Л.М., Клещева Н.А. Пат. 2272045 Россия. 2004.
12. MacFarlane R., jr., Fuoss R.M. // J. Polym. Sci. 1957. V. 23. P. 403.
13. Manning G.S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 924.
14. Oosawa F. Polyelectrolytes. New York: Marcel Dekker, 1971.
15. Muthukumar M. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 19. P. 9343.
16. Hasted J. Aqueous Dielectrics. London: Chapman and Hall, 1973.
17. Barthel J., Buchner R., Munsterer M. Electrolyte Data Collection. DECHEMA, 1995. V. 12. Pt. 2.
18. Lyashchenko A.K., Zasetsky Yu.A. // J. Molec. Liq. 1998. V. 77. № 1–3. P. 61.
19. Lileev A.S., Filimonova Z.A., Lyashchenko A. K. // J. Molec. Liq. 2003. V. 103–104. P. 299.
20. Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 9. С. 1558.
21. Lyashchenko A.K. // J. Molec. Liq. 2001. V. 91. P. 21.
22. Lyashchenko A.K. // Adv. Chem. Phys. 1994. V. 87. P. 379.
23. Harada S., Arai K. // Makromol. Chem. 1967. B. 107. S. 78.
24. Le Bot J., Le Montagner S. // Comp. Rend Acad. Sci. 1953. V. 236. № 5. P. 469.
25. Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С., Ефремов П.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 250.

26. Тимофеева Л.М., Клещева Н.А., Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 6. С. 780.
27. Lileev A., Loginova D., Lyashchenko A., Timofeeva L., Kleshcheva N. // J. Molec. Liq. 2007. V. 131–132. № 1. P. 101.
28. Eriksson P.-O., Lindblom G., Burnell E.E., Tidby G.J.T. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1988. V. 84. № 9. P. 3129.
29. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. // Chem. Phys. 1981. V. 55. № 1. P. 117.
30. Chudinov G.E., Napolov D.V., Basilevsky M. V. // Chem. Phys. 1992. V. 160. № 1. P. 41.
31. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 221.
32. Takekiyo T., Yoshimura Yu. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 37. P. 10829.
33. Liegl B., Bradl S., Schatz T., Lang E.W. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 2. P. 897.
34. Jorgensen W.L., Gao J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 10. P. 2174.
35. Bergstrom P.-A., Lindgren Ja. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 22. P. 8575.
36. Heuts J.P.A., Sudarko, Gilbert R.G. // Macromol. Symp. 1996. V. 111. P. 147.
37. Heuts J.P.A., Pross A., Radom L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 43. P. 17087.
38. Heuts J.P.A., Gilbert R.G., Radom L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 49. P. 18997.
39. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.
40. Коковина Г.В., Лященко А.К., Ястребский П.С. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 1. С. 152.
41. Buchner R., Holz C., Stauber J., Barthel J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 2169.
42. Water. A Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. New York: Plenum Press, 1975. V. 4. P. 1.
43. Odian G. Principles of Polymerization. New York: Wiley, 1991.

## Effect of Dielectric Properties and Structure of Aqueous Solutions of Diallylammonium Salts on Their Reactivity in Radical Polymerization

L. M Timofeeva<sup>a</sup>, N. A. Kleshcheva<sup>a</sup>, D. V. Loginova<sup>b</sup>,  
A. S. Lileev<sup>b</sup>, and A. K. Lyashchenko<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: timofeeva@ips.ac.ru

**Abstract**—The complex dielectric permittivity in the frequency range 7.5–25.0 GHz and the low-frequency specific conductivity of aqueous solutions of diallylammonium salts (diallylammonium and diallylmethylammonium trifluoroacetates and diallyldimethylammonium chloride) were measured at 293–308 K over a wide concentration range. On the basis of the results, the parameters of dielectric relaxation, a well as the number of water molecules in the solvation shell of the salts, were calculated. The concentration behavior of the initial rate of radical polymerization of diallylammonium salts and the rate constant of bimolecular chain termination was correlated with the specific features of the structure of aqueous monomer solutions. The role of “free” water in the initial salt solutions was revealed, a species whose presence in the system determines the character of concentration behavior of the rate constants for the elementary steps of polymerization, such as propagation, chain transfer to the monomer, and bimolecular chain termination.