УДК 541(127+64):542.952

**СИНТЕЗ ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ
ДИАЛЛИЛАММОНИЕВОГО РЯДА С УЗКИМ
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ
МЕТОДОМ RAFT-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Еременко Иван Викторович

аспирант, м.н.с.

Симонова Юлия Александровна

к.х.н., н.с.

Научный руководитель: **Тимофеева Лариса Матвеевна**

д.х.н., и.о. гл.н.с.

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Аннотация: В работе исследована применимость метода RAFT-полимеризации для реакции полимеризации протонированных диаллиламмониевых мономеров, протекающей с эффективной передачей цепи на мономер. Показано, что при радикальной полимеризации диаллиламмоний трифторацетата с использованием радикального инициатора и ксантата в качестве RAFT-агента получается полидиаллиламмоний трифторацетат с узким молекулярно-массовым распределением (ММР). Структура полимера подтверждена методами ЯМР ^1H и ИК-Фурье спектроскопии. Молекулярная масса и ММР определены методами светорассеяния, диффузионно-седиментационным анализом и аналитической седиментацией.

Ключевые слова: диаллиламин, протонированный полидиаллиламин, радикальная полимеризация, ОПЦ- (RAFT) –полимеризация.

SYNTHESIS OF DIALYAMMONIUM SERIES PROTONED POLYMERS WITH A NARROW MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION BY RAFT POLYMERIZATION

Eremenko Ivan Viktorovich

Simonova Yulia Aleksandrovna

Scientific adviser: **Timofeeva Larisa Matveeva**

Abstract: The present work investigates the applicability of the RAFT polymerization method for the polymerization of protonated diallylammonium monomers that proceeds with an efficient chain transfer to the monomer. It has been shown that in the course of radical polymerization of diallylammonium trifluoroacetate in the presence of a radical initiator and xanthate as a RAFT agent, polydiallylammonium trifluoroacetate with a narrow molecular weight distribution (MWD) is obtained. The structure of the polymer was confirmed by ^1H NMR and FTIR spectroscopy. Molecular weight and MWD were determined by light scattering, diffusion sedimentation analysis, and analytical sedimentation.

Key words: diallylamine, protonated polydiallylamine, radical polymerization, RAFT-polymerization.

В последние полтора десятилетия значительно возрос научный интерес к системам с протонированными аммониевыми группами, проявляющим сильные антимикробные свойства в отличие от подобных четвертичных аналогов [1-3]. Для научных и прикладных целей важно, чтобы получаемые полимеры имели узкое молекулярно-массовое распределение. Это обусловлено необходимостью исследования зависимости свойств полимеров от их молекулярно-массового распределения. В случае полимеров диаллильного ряда, в частности, протонированных полимеров диаллиламмониевого ряда, имеет место деградиционная передача цепи на мономер, которая отрицательно влияет на ширину молекулярно-массового распределения [4-6].

Для решения проблем полимеризации протонированных форм мономеров ряда диаллиламина (ДАА), была предложена стратегия, ключевым моментом которой является создание в полимеризационной среде подавляющего количества мономера в протонированной форме. Это позволяет уменьшить вероятность побочной реакции передачи цепи, а радикал передачи

трансформировать в радикал роста [4-6]. Для получения полимеров на основе протонированных мономеров ряда ДАА с узким молекулярно-массовым распределением в работе [7] было предложено использовать метод RAFT/MADIX (reversible addition-fragmentation chain transfer, macromolecular design by interchange of xanthate) полимеризации [8,9].

Представленная работа посвящена исследованию получения протонированных полимеров диаллиламмониевого ряда (ПДАА) с узким молекулярно-массовым распределением (ММР). Радикалы роста этих мономеров не обладают очень высокой реакционной способностью. С учётом этих особенностей, в работе исследуется применимость метода RAFT/MADIX к циклополимеризации ДААТФА. Выбор агента RAFT/MADIX в значительной степени обусловлен растворимостью ксантогенатов в водном растворе гидрофильного ДААТФА, и их небольшой реакционной способностью, сопоставимой с реакционной способностью радикалов роста ДААТФА. В качестве RAFT-агента была использована этилксантогенуксусная кислота, а в качестве радикального инициатора была использована 4,4-Азобис-(4-цианопентановая кислота). Впервые применимость метода полимеризации с RAFT/MADIX агентом для контроля радикальной циклополимеризации протонированных мономеров диаллиламмония была показана в работе [7]. Задачей представленного исследования было подтвердить получение полимеров диаллиламмониевого ряда с узким ММР в условиях использования RAFT-агента ксантата, определить значения ММ синтезированных полимеров независимыми методами.

Схема радикальной циклополимеризации ДААТФА в присутствии RAFT-агента может быть представлена на рис. 1.

Механизм контроля за полидисперсностью при RAFT-полимеризации заключается в следующем. Помимо реакций (1) и (2) классической свободно-радикальной полимеризации ДААТФА, радикал роста $P_m^{\bullet}$, (следуя гипотетическому механизму RAFT-полимеризации [8,9]), способен вступать в реакцию с RAFT-агентом, образуя тем самым радикал (б). Данный радикал подвергается β -разрыву σ -связи S–R, что приводит к образованию полимера (в) с концевой тиокарбонильной группой и другого радикала $R^{\bullet}$ (3).

Рис. 1. Циклополимеризация ДААТФА (инициатор - 4,4-Азобис-(4-цианопентановая кислота)) при эффективной передаче цепи на мономер в присутствии RAFT-агента: k_p и k_m — константы скорости реакций роста и эффективной передачи цепи на мономер, k_{add} и k_{-add} , а также k_{β} и $k_{-\beta}$ — прямые и обратные константы скорости реакций присоединения и фрагментации, а k_i — константа скорости реиницирования

Последний повторно инициирует новую растущую цепь (г) (4), и таким образом имеет место основное равновесие (5). RAFT-агент способен также вступать в реакцию с радикалом роста (а) (6), образуя таким образом полимер (3) с $\text{CH}_2=\text{CH-}$ и тиокарбонильной группами на противоположных концах макромолекулярной цепи.

Для определения молекулярной массы синтезированных при помощи метода RAFT-полимеризации образцов были использованы два метода. Первый — это абсолютный метод статического светорассеяния, позволяющий определить средневзвешенную молекулярную массу M_w . Вторым методом, использованным в работе — диффузионно-седиментационный анализ, являющийся гидродинамическим методом для определения молекулярной массы [10]. Образцы ПДААТФА исследовали в 1 М NaCl при 298 К. Растворитель с высоким значением ионной силы был использован с целью устранения влияния полиэлектролитного эффекта в растворах диаллиламмониевых полимеров [4-7].

Для выявления состава и структуры полученных полимеров использовали методы элементного анализа, ЯМР ^1H и ИК-Фурье спектроскопии. Из приведенного на рис. 2 сравнительного ИК спектра видно, что спектр полимерного образца, полученного RAFT-методом, практически соответствует спектру полимера, полученного классической радикальной полимеризацией.

Рис. 2. ИК спектры образцов ПДАТФА:

- 1 – полимер получен свободно-радикальной полимеризацией
($M_w = 73000$ г/моль),
2 – полимер синтезирован в присутствии РАФТ-агента
([ксантат]:[АЦПК] = 3, $t = 20$ ч)**

Помимо этого, на спектре RAFT-полимера присутствует сигнал, соответствующий колебаниям двойной связи $\text{S}=\text{C}$, что говорит об успешном прохождении RAFT-процесса.

Данные элементного анализа на серу представлены в табл. 1. Из них было предварительно оценено значение молекулярных масс полученных полимеров, исходя из концевой тиокарбонильной группы.

Таблица 1

**Процентное содержание серы в образцах и оцененный на основании этого
молекулярный вес $M(S)$**

Образец	1	2	3	4	5
S, %	0,76	0,64	0,55	0,45	0,48
$M(S) \times 10^{-3}$, г/моль	8,3	9,9	11,5	14,1	13,2

Рис. 3. ЯМР ^1H -спектр образца 1, синтезированного в присутствии RAFT-агента; $[\text{ксантат}]:[\text{АЦПК}] = 3$, время термостатирования 15 ч), Bruker AVANCE III HD (400 МГц ^1H) D_2O , присутствуют сигналы, которые можно отнести к концевым дитиокарбонильным группами $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-C(=S)-S-}$: кватер (3.50-3.46 ppm) и триплет (1.19 ppm)

Присутствие в спектре ЯМР ^1H характерных для тиокарбонильной группы сигналов также говорит о наличии концевой RAFT-группы в полученных образцах ПДААТФА (рис. 3).

В целях расчёта индекса полидисперсности $\delta = M_w/M_n$, был задействован дополненный метод Фудзиты [11,12]. Молекулярно-массовые характеристики, полученные перечисленными выше методами, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Молекулярные массы (г/моль), гидродинамические свойства и коэффициенты полидисперсности (δ) образцов ПДААТФА в 1 М NaCl^a

Образец	Время термостатирования, ч	$[\eta]$, см ³ г ⁻¹	$D_0 \times 10^7$, см ² с ⁻¹	$M_w \times 10^{-3}$	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$M_{D\eta}^b \times 10^{-3}$	δ^c
RAFT-полимеризация							
1	15	6.0±0.5	11.7±0.7	10±2	8.6	8.0	1.2
2	20	6.4±0.5	10.7±0.7	10±2	10.2	9.0	1.2
3	25	6.6	10.3±0.5	10±2	10.6	10.0	1.2
4	35	7.8	9.0±0.5	14±1	13.1	13.7	1.3
5	40	8.0	8.9±0.2	14±1	13.2	13.6	1.3
Свободно-радикальная полимеризация ²							
6	50	20.0	3.6	85	-	-	
7	20	16.5	4.3	50	-	-	2.8
8	60	19.3±0.8	3.8	75	75	74.9	3.0

^a Эксперименты с RAFT-агентом проводились в присутствии инициатора АЦПК, $[АЦПК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[RAFT]/[АЦПК]=3$, $T = 70^\circ\text{C}$. ^b Данные работы [7]. ^c Рассчитано на основе формализма [11,12], использованы функции $S(s)$ и экспериментальные зависимости для соотношений типа Марка-Куна-Хаувинка между коэффициентами седиментации и молекулярной массой образцов. ² Свободно-радикальная полимеризация: образец 6 – инициатор персульфат аммония, $[ПСА] = 10^{-2}$ моль/л, $T = 30^\circ\text{C}$ [13]; образец 7 - $[АЦПК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 70^\circ\text{C}$; образец 8 – $[АЦПК] = 10^{-2}$ М, $T = 50^\circ\text{C}$ [7].

Полученные абсолютными методами значения молекулярных масс (ММ, табл. 2), хорошо согласуются с предварительной оценкой ММ из элементного анализа на серу с учётом ошибки метода Дюма (~20%). Из представленных данных можно увидеть, что полимеры, полученные в ходе RAFT-полимеризации, имеют значительно более низкие индексы дисперсности δ по сравнению с теми же полимерами, полученными классическим методом радикальной полимеризации – примерно в 2-2,5 раза, из чего можно сделать

вывод о применимости метода RAFT/MADIX с целью получения протонированных полимеров диаллиламмониевого ряда с узким молекулярно-массовым распределением.

Примечание

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Список литературы

1. Timofeeva L, Kleshcheva N. Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. Appl. Microbial. Biotechnol 2011; 89: 75–492.
2. Timofeeva, L.M., N.A. Klescheva, M.O. Shleeva, M.P. Filatova, Yu.A. Simonova, Yu. A. Ermakov, and A.S. Kaprelyants. Nonquaternary poly(diallylammonium) polymers with different amine structure and their biocidal effect on Mycobacterium tuberculosis and Mycobacterium smegmatis. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2015; 99:2557-2571.
3. Aviad Levin, Tuuli A. Hakala, Lee Schnaider, Gonçalo J. L. Bernardes. Biomimetic peptide self-assembly for functional materials. Nature Reviews Chemistry 2020; 4:615–634.
4. Timofeeva, L.M., Yu.A. Vasilieva, N.A. Klescheva, G.L. Gromova, G.I. Timofeeva, A.I. Rebrov, and D.A. Topchiev. Synthesis of high-molecular weight polymers based on *N, N*-diallyl-*N*-methylaniline. Macromol. Chem. Phys. 2002; 203: 2296-2304.
5. Timofeeva, L.M. Yu.A. Vasilieva, N.A. Klescheva, G.L. Gromova, G. I. Timofeeva, M. P. Filatova. Mechanism and kinetic features of producing new polymers based on monomers of diallylamine series. Polym. Sci. Ser. A. 2005; 47(6):551-565.
6. Simonova Y.A., Filatova M.P., Timofeeva L.M. Radical Polymerization of Protonated Diallylammonium Monomers in Bidistilled Aqueous Solution: Kinetic Study. Polym. Sci. Ser. B. 2018; 60: 445-454.
7. Simonova Yu. A, Topchiy M. A, Filatova M. P, Yevlampieva N. P, Slyusarenko M. A, Bondarenko G. N, Asachenko A. F, Nechaev M. S, Timofeeva L. M. 2020. Impact of the RAFT/MADIX agent on protonated diallylammonium monomer cyclopolymerization with efficient chain transfer to monomer. Eur Polym J. 2020; 122:109363-76.
8. Handbook of RAFT Polymerization / Ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2008.

9. Stenzel, M.H.; Cummins, L.; Roberts, G.E.; Davis, T.P.; Vana, P.; Barner-Kowollik, C. Xanthate mediated living polymerization of vinyl acetate: a systematic variation in MADIX/RAFT agent structure. *Macromol. Chem. Phys.***2003**, 204, 1160–1168.
10. Tsvetkov N. V Rigid-chain polymers. Plenum Press, NewYork (1989).
11. Fujita H. Mathematical Theory of Sedimentation Analysis, Academic Press (1962) 315p. (Series Physical Chemistry: Series of monographs, Saint Louis: Elsevier Science (2014): [https://www.worldcat.org/title/mathematical-theory of-sedimentation-analysis-physical-chemistry-a-series-of-monographs/oclc/1039718702](https://www.worldcat.org/title/mathematical-theory-of-sedimentation-analysis-physical-chemistry-a-series-of-monographs/oclc/1039718702).
12. Harding S.E., Schuck P., Abdelhameed A.S., Adams G., Kök M.S., Morris G.A. Extended Fujita approach to the molecular weight distribution of polysaccharides and other polymeric systems, *Methods* 2011; 54, 136–144.
13. Yevlampieva N., Vezo O., Simonova Yu., Timofeeva L. Protonated Member of Poly(diallylammonium) Family: Hydrodynamic and Conformational Properties, *Int. J. Polym. Analysis Character.* 2018; 23, 403-414.

© И.В. Еременко, Ю.А. Симонова, 2021