

УДК 541.64 : 546.18-325

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ  
В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

*В. П. Зубов, Е. С. Гарина, В. Ф. Корнильев,  
М. Н. Мастерова, В. А. Кабанов, Л. С. Полак*

Известно, что мономеры аллилового ряда по свободно-радикальному механизму полимеризуются с чрезвычайно низкими скоростями, образуя в результате полимеризации лишь олигомерные продукты [1]. Введением солей непереходных металлов, таких, как  $ZnCl_2$ ,  $CaCl_2$ , образующих координационные комплексы с функциональными группами в мономере и радикале, можно увеличить скорости полимеризации аллиловых мономеров (аллилового спирта (AC), аллилацетата (AAc)) и молекулярные веса образующихся полимеров [2-5].

Представляло интерес исследовать возможность «активации» аллиловых соединений использованием другого класса модификаторов — протонных кислот, способных образовывать водородные или солевые связи с функциональными группами аллиловых мономеров. Исследовалась полимеризация AC и AAc.

На рис. 1 представлены кривые зависимости относительной скорости радиационной полимеризации AC и AAc от мольного отношения K/M ( $20^\circ$ ,  $\gamma$ -облучение,  $I \approx 300$  р/сек)

Рис. 1. Зависимость относительной скорости радиационной полимеризации AC (1) и AAc (2) от мольного отношения K/M ( $20^\circ$ ,  $\gamma$ -облучение,  $I \approx 300$  р/сек)

всегда возрастает в 12 раз, а AAc в ~3 раза. Соотношение обнаруженных ускорений для этих мономеров качественно соответствует соотношению ускорений при радиационной полимеризации этих соединений в присутствии  $ZnCl_2$  [2, 3]. Это позволяет предположить, что эффект действия кислоты не связан с изменением скорости инициирования в системе.

Для выяснения механизма действия кислоты были проведены дальнейшие кинетические исследования. В системе AC- $H_3PO_4$  была исследована зависимость скорости реакции от мощности дозы  $I$ . Полученные результаты приведены на рис. 2. Видно, что эффективный порядок реакции  $n$  по скорости инициирования при введении кислоты снижается от 1 до 0,5 с ростом отношения K/AC от 0 до 0,5 и при больших содержаниях кислоты снова растет, достигая 1 при K/AC > 1. Снижение порядка реакции по мощности дозы облучения до ~0,5 было обнаружено и в системе AAc- $H_3PO_4$   $\approx 0,5$ .

Далее была изучена зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера в смесях AC с пропиловым спиртом (ПС) при различных

соотношениях  $K/(AC + PC)$  (рис. 3). Видно, что порядок скорости по концентрации мономера, близкий к нулевому (что обычно характерно для полимеризации аллиловых мономеров [1]) сохраняется только в области невысоких содержаний кислоты  $K/(AC + PC) \leq 0,3$ . С ростом содержания кислоты эффективный порядок реакции увеличивается и достигает 1 при отношении  $K/(AC + PC) \approx 1,4$ , т. е. в области, где достигается максимальное возрастание скорости полимеризации. Зависимости  $v/v_0$  от мольной доли AC в смеси с PC весьма похожи на соответствующие кривые при полимеризации AC в присутствии  $ZnCl_2$  [3].

Зависимость скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса (рис. 4), и эффективная суммарная энергия активации полимериза-

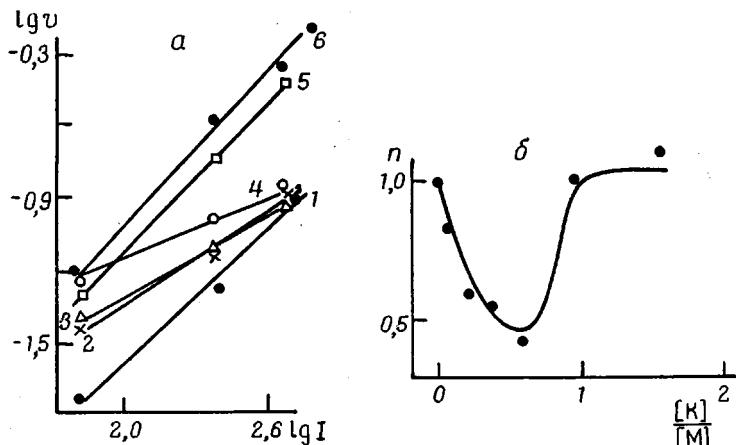


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации АС от мощности дозы  $\gamma$ -облучения при соотношениях  $H_3PO_4 / AC$  0,1 (1); 0,23 (2); 0,39 (3); 0,62 (4); 0,94 (5) и 1,54 (6) (а) и порядка реакции  $n$  по скорости инициирования от соотношения  $H_3PO_4 / AC$  (б)

ции АС  $E_a$ , равная 2 ккал/моль, довольно близка к соответствующей величине в отсутствие модификаторов и в присутствии солей [1, 3].

Полимеры, полученные в присутствии кислот, так же как и изученные ранее полимеры, полученные в присутствии солей непереходных металлов [2–4], являются твердыми веществами уже при конверсиях выше 20% и растворимы в полярных растворителях. Измерения среднечисленных молекулярных весов \* показали, что величины  $M_n$  полимеров АС, полученных в присутствии  $H_3PO_4$ , несколько выше, чем у соответствующих полимеров, полученных в отсутствие кислоты, и растут с конверсией. Так, величины  $M_n$  образцов полиаллилого спирта (ПАС) при 18%-ной конверсии, полученных при полимеризации чистого мономера и системы  $AC : H_3PO_4 = 1 : 1$ , равны 400 и 750 соответственно.

$M_n$  второго образца при 50%-ной конверсии равен 1000. В то же время  $M_z$  этого же образца равно ~50 000 при значении характеристической вязкости в метаноле ~0,1 дL/g. Эти данные указывают на сильную разветвленность и полидисперсность образца. Образование сильно разветвленных макромолекул достаточно высокого молекулярного веса, так же как и при полимеризации в присутствии солей непереходных металлов [3], по-видимому, является результатом вторичных реакций с участием образующегося первоначально олигомерного продукта. Обнаруженные кинетические особенности полимеризации аллиловых мономеров в присутствии кислот и свойства полученных полимеров указывают на существенное изменение механизма полимеризации при введении кислот и позволяют

\*  $M_n$  определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации на приборе, описанном в [6];  $M_z$  измеряли методом равновесной седиментации на ультраконцентрифуге «Spinco-E».

предположить глубокие аналогии в действии этих модификаторов и описанных ранее [2–4] координационно-ненасыщенных соединений непереходных металлов.

Можно предложить два возможных механизма влияния модификатора на кинетику полимеризации аллиловых мономеров.

1. Образование комплекса кислоты с мономером за счет водородной или солевой связи оказывает поляризующее влияние на молекулу мономера. Этот эффект эквивалентен введению электроотрицательного заместителя в функциональную группу мономера, что, как было показано в

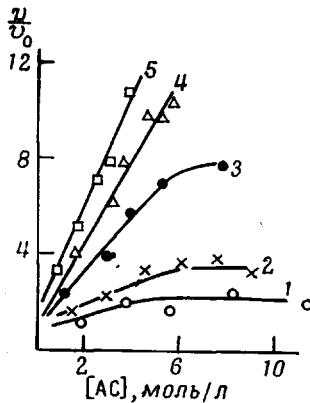


Рис. 3

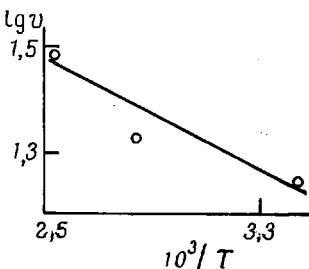


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость относительной скорости полимеризации АС в присутствии  $H_3PO_4$  от концентрации мономера при соотношениях  $H_3PO_4 / AC + PC$ : 0,31 (1); 0,63 (2); 0,94 (3); 1,41 (4) и 2,88 (5) ( $20^\circ$ ,  $\gamma$ -облучение,  $I \approx 300$  р/сек, разбавление PC; суммарная концентрация АС и PC постоянна)

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации в системе АС —  $H_3PO_4$  (1 : 1) от температуры ( $\gamma$ -облучение,  $I \approx 300$  р/сек)

работе [7], приводит к упрочнению связи С—Н в метиленовой группе мономера, т. е. снижению вероятности деградационной передачи цепи.

2. Другим фактором, способствующим возрастанию скорости полимеризации, может быть изменение вероятности присоединения аллильного радикала передачи цепи к двойной связи, которая близка к 0 при обычной алильной полимеризации.

Как было показано нами при полимеризации аллиловых мономеров в присутствии солей [3], связывание аллильного радикала в комплекс резко повышает вероятность такого присоединения, т. е. превращает деградационную передачу цепи в эффективную.

Поскольку известно [8], что связывание радикалов водородными связями обычно сопровождается падением константы гибели радикалов (к такому же результату должно приводить протонирование функциональной группы радикала), то можно было предполагать, что в присутствии кислоты вероятность присоединения аллильных радикалов передачи цепи к двойной связи мономера также заметно отличается от нуля.

Наличие эффективной передачи цепи через аллильные радикалы подтверждается свойствами полученных полимеров, разветвленность которых легко объяснить наличием непредельных концевых групп в результате инициирования аллильными радикалами, двойная связь которых способна раскрываться в процессе полимеризации.

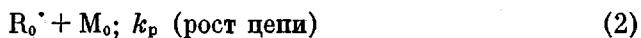
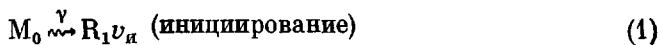
Реакция роста с участием комплексно связанных частиц изучалась в работах [9, 10]. Данные по сополимеризации аллиловых мономеров в присутствии кислот [9] свидетельствуют о том, что реакция роста цепи с участием протонированного или связанного водородной связью радикала

и мономера не может рассматриваться как «координационно-радикальная», т. е. кислоты практически не влияют на эффективную константу роста.

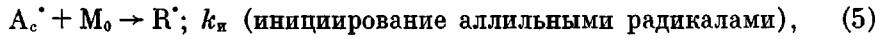
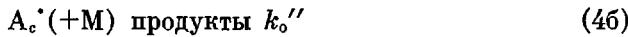
Таким образом, влияние кислот на полимеризацию аллиловых мономеров должно определяться влиянием протонирования или водородной связи на прочность связи  $\alpha$ -водородных атомов в молекулах мономера (на величину  $k_{\text{п}}' / k_{\text{п}}$ ) и на вероятность присоединения аллильного радикала передачи цепи к двойной связи.

Приняв перечисленные предположения, можно качественно объяснить как ускорение полимеризации, так и образование высокомолекулярных разветвленных продуктов.

Для оценки вкладов различных факторов в суммарные эффекты при полимеризации аллиловых мономеров в присутствии кислот рассмотрим кинетическую схему процесса



Деградационная передача цепи



где  $M$  – мономер,  $R \cdot$  – радикал роста цепи,  $A \cdot$  – аллильный радикал передачи цепи,  $P$  – полимер; индекс «с» означает, что частица связана с КО; индекс «0» соответствует полной концентрации.

Предполагается, что скорости инициирования и роста цепи мало меняются при введении кислоты; гибель радикалов роста цепи происходит в результате отрыва водорода от  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-группы (реакции 3–3в). Связанные с кислотой аллильные радикалы передачи цепи либо присоединяются по двойной связи, превращаясь в радикалы роста цепи, либо гибнут. Комплексносвязанные аллильные радикалы гибнут либо в результате рекомбинации со свободными аллильными радикалами передачи цепи (реакция второго порядка относительно  $A_0 \cdot$ ), либо путем выхода из комплекса (реакция первого порядка относительно  $A_0 \cdot$ ). Таким образом, предполагается, что вероятность рекомбинации двух комплексносвязанных с кислотой аллильных радикалов мала, вследствие электростатического отталкивания и (или) стерических препятствий.

Такое допущение оправдано тем, что суммарный порядок реакции при изменении соотношения свободных и комплексносвязанных частиц сначала снижается от 1 до 0,5, затем снова становится равным единице.

Для того чтобы подставить значение  $[R_0 \cdot]$  в выражение для скорости полимеризации

$$v = k_p [R_0 \cdot] [M_0] \quad (1)$$

необходимо решить систему уравнений в стационарном приближении:

$$\frac{d[R_o]}{dt} = v_u - k_u(1-\alpha)^2[R_o][M_0] - \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[A_c]}{dt} &= xk_u\alpha(2-\alpha)[R_o][M_0] - k_u'[A_c][M_0] - \\ &- k_o'[A_c][A^*] - k_o''[A_c] = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[A^*]}{dt} &= k_u(1-\alpha)^2[R_o][M_0] + (1-x)k_u'\alpha(2-\alpha)[R_o][M_0] - \\ &- k_o[A^*]^2 - k_o'[A_c][A^*] = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\alpha$  — доля связанных кислотой частиц, множитель  $0,5 < x < 1$  в уравнении (3) учитывает то, что не все аллильные радикалы, образующиеся при реакциях (За — Зв), могут оказаться связанными с кислотой.

В общем виде система (2) — (4) не решается в аналитической форме, кроме того, она содержит большое количество неизвестных параметров. Поэтому рассмотрим два частных случая.

а. Область невысоких  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 0,5$ )

Сложив уравнения (2) — (4), получаем:

$$v_u - k_o''[A_c] - 2k_o'[A_c][A^*] - k_o[A^*]^2 = 0 \quad (5)$$

Без большой ошибки можно положить, что  $k_o[A^*]^2 \gg k_o''[A_c]$  и  $+ 2k_o'[A_c][A^*]$  и  $k_o'[A_c][A^*] > k_o''[A_c]$ , так как  $[A^*] > [A_c]$  и  $k_o > k_o'$ , т. е.  $v_u \approx k_o[A^*]^2$   $(6)$

Подставив выражение (6) в уравнение (3), имеем

$$[A^*] = \frac{xk_u\alpha(2-\alpha)[R_o][M_0]}{k_u'[M_0] + k_o' \sqrt{\frac{v_u}{k_o}} + k_o''} \quad (7)$$

Далее, подставив уравнение (7) в уравнение (2), находим  $[R_o]$  и получаем выражение для скорости полимеризации в виде

$$\alpha = \frac{k_p v_u}{k_u(1-\alpha)^2 + k_u'\alpha(2-\alpha) \left( 1 - \frac{x - k_u[M_0]}{k_u[M_0] + \frac{k_o' v_u^{1/2}}{k_o} + k_o''} \right)} \quad (8)$$

Согласно этому уравнению, порядок скорости полимеризации по скорости инициирования уже отличается от 1. При некоторых разумных допущениях нетрудно показать, что с ростом  $\alpha$   $n$  будет стремиться к 0,5, что и наблюдалось на опыте в системах АС и ААц — Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>. Одновременно должно иметь место повышение эффективного порядка реакции по концентрации мономера, что также имеет место (рис. 3).

С дальнейшим ростом  $\alpha$  доля непротонированных аллильных радикалов падает, и условие  $k_o'[A_c][A^*] > k_o''[A_c]$  перестает выполняться. При  $k_o'[A_c][A^*] < k_o''[A_c]$  переходим к другому предельному случаю.

б. Область высоких  $\alpha$  ( $0,5 < \alpha < 1$ ).

В этом случае мы ограничиваемся рассмотрением только уравнений (2) и (3), пренебрегая членом  $k_o'[A_c][A^*]$  в уравнении (3). Решая их, легко получаем выражение для  $[R_o]$  и после подстановки в (1) выражение для скорости полимеризации в виде

$$v = \frac{k_p v_u}{k_u(1-\alpha)^2 + k_u'\alpha(2-\alpha) \left( 1 - \frac{xk_u'[M_0]}{k_u'[M_0] + k_o''} \right)} \quad (9)$$

Согласно уравнению (9), скорость полимеризации становится пропорциональной скорости инициирования в первой степени, что наблюдается на опыте при больших содержаниях кислоты в системе. Порядок скорости полимеризации по концентрации мономера также оказывается отличным от нуля. Видно, что уравнения (8) и (9) аналогичны по структуре и могут быть представлены в виде

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{(1-\alpha)^2 + \frac{k_{\alpha}'}{k_{\alpha}} \alpha (2-\alpha) (1-x\psi)}, \quad (10)$$

где  $\psi$  — вероятность инициирования аллильным радикалом передачи цепи

$$\psi = \frac{k_{\alpha}' [M_0]}{k_{\alpha} [M_0] + k_{\alpha}' \frac{v_{\alpha} \gamma_1}{k_{\alpha} \gamma_2} + k_{\alpha}''} \quad (11)$$

(в случае а)

или

$$\psi = \frac{k_{\alpha}' [M_0]}{k_{\alpha}' [M_0] + k_{\alpha}''} \quad (12)$$

(в случае б)

Выведенные уравнения позволяют объяснить как изменение скорости полимеризации, так и изменения порядка реакции по мощности дозы и по концентрации мономера.

Однако здесь в отличие от систем мономер — координационно-ненасыщенная соль [2—5], корреляция этих простых уравнений с экспериментальными данными встречает значительные трудности. Дело в том, что  $H_3PO_4$ , по-видимому, может образовать два типа комплексов с АС: путем возникновения водородной связи с OH-группой и солевого комплекса при полном переносе протона на OH-группу. Как показывает расчет, основанный на вычислении функции кислотности  $H_3PO_4$  [11—13] в системе  $H_3PO_4 - H_2O - AC$  при различных соотношениях  $H_3PO_4$  (80%-ный раствор в воде), АС с учетом основности OH-группы АС ( $pK_a \approx 2$ ), концентрации форм с полным переносом протона очень низки до соотношений  $[K]/[AC] < 0,5$  (невысокая степень протонирования), а при  $[K]/[AC] > 1$  OH-группы протонированы практически нацело. Поэтому увеличение скорости полимеризации и изменение порядка реакции по скорости инициирования и концентрации мономера при  $[K]/[AC] < 0,5$ , по-видимому, связаны с образованием комплексов через водородные связи, а при  $[K]/[AC] > 0,5$  кинетические эффекты уже связаны с солевыми комплексами мономера и радикалов.

При  $\alpha = 1$  уравнение (10) превращается в уравнение прямой

$$\frac{v}{v_0} = \frac{k_{\alpha}}{k_{\alpha}'} \cdot \frac{k_{\alpha}'}{k_{\alpha}''} [M_0] + \frac{k_{\alpha}}{k_{\alpha}'} \quad (13)$$

Отсекаемый на оси ординат отрезок равен  $k_{\alpha}/k_{\alpha}'$ .

Как видно из данных, представленных на рис. 3, прямолинейность зависимости  $v/v_0 = f([M_0])$  наблюдается только при  $[K]/[AC] = 1,41$  и  $2,88$  (т. е. при этих соотношениях  $[K]/[AC] \approx 1$ ). Величины  $k_{\alpha}/k_{\alpha}'$  равны 1,5 и 2 соответственно. Таким образом, связывание молекулы АС в комплекс приводит к упрочнению связи С—Н в  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-группе. Это согласуется с данными работы [7] о влиянии электроакцепторных заместителей на подвижность  $\alpha$ -водорода в аллиловом мономере и объясняет некоторое повышение  $M_n$  (в 1,5—2 раза) при полимеризации АС в  $H_3PO_4$  уже на начальных конверсиях, когда вероятность вторичных процессов разветвления

мала. Из наклона прямой получаем величину  $k_{\text{я}}''/k_{\text{o}}'' \approx 1,7$ , т. е.  $\psi \approx 0,9$ . Таким образом, и в этих системах, как и в системах аллиловый мономер — координационно-ненасыщенная соль [2—5, 9] основной вклад в ускорение полимеризации вносится участием комплексносвязанных аллильных радикалов. Наличие в большинстве образовавшихся молекул концевых двойных связей служит причиной легкости протекания вторичных процессов разветвления молекул в ходе реакции.

### Выводы

1. Показано, что скорость радикальной полимеризации аллилового спирта и аллилацетата в присутствии фосфорной кислоты возрастает. Продуктом полимеризации является твердый высокомолекулярный полимер.

2. Исходя из кинетических закономерностей процесса и свойств образовавшегося полимера, сделан вывод о том, что механизм действия фосфорной кислоты состоит в значительном увеличении вероятности присоединения аллильного радикала передачи цепи к двойной связи, а также в упрочнении связи C—H в  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-группе молекулы мономера вследствие образования комплекса мономера и радикала с кислотой.

3. Составлена и проанализирована кинетическая схема процесса, которая согласуется с экспериментальными данными.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
27 V 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Laible, Chem. Rev., 58, 807, 1958.
2. В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 299, 1967.
3. В. П. Зубов, В. Ф. Корнильева, М. Н. Мастерова, Е. С. Гарина, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А13, 1830, 1971.
4. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев, В. Ф. Куликова, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C23, 147, 1968.
5. В. Ф. Корнильева, Г. С. Георгиев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, Высокомолек. соед., Б11, 396, 1969.
6. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтилис, Высокомолек. соед., А9, 2737, 1967.
7. Ф. Ф. Шербина, И. П. Федорова, Ю. И. Горлов, Высокомолек. соед., А12, 2042, 1970.
8. Е. Т. Денисов, Успехи химии, 39, 62, 1970.
9. В. П. Зубов, Диссертация, 1970.
10. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А13, 1305, 1971.
11. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, изд-во «Химия», 1966.
12. E. A. Braude, E. S. Stegpn, J. Chem. Soc., 1948, 1976.
13. R. G. Bates, in The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, N. Y., 1962.

### POLYMERIZATION OF ALLYL MONOMERS IN THE PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID

*V. P. Zubov, E. S. Garina, V. F. Kornil'eva,  
M. N. Masterova, V. A. Kabanov, L. S. Polak*

### Summary

The investigation of the kinetics of polymerization of allyl alcohol (AA) and allyl acetate (AAc) in the presence of phosphoric acid (PA) has shown that PA increases the polymerization rate of AA 12 times and that of AAc 3 times. A solid high-molecular product has been obtained. It has been concluded that PA enhances considerably the probability of addition of the allyl radical of chain transfer to the double bond and also strengthens the C-H bond in the CH<sub>2</sub>-group of the monomer molecule owing to formation of a complex of monomer and radical with the acid. A kinetic scheme which agrees with experimental data is suggested and analyzed.