

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1976

УДК 541(64+127):547.331:546.185

### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛАМИНА В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

*М. Я. Крейндель, Л. И. Андреева, А. М. Каплан,  
В. Б. Голубев, М. Н. Мастерова, В. П. Зубов,  
Л. С. Чолак, В. А. Кабанов*

Методом низкотемпературной калориметрии показано, что при медленном размораживании  $\gamma$ -облученных при  $-196^\circ$  дозами 0,5—10 Mrad образцов в системе аллиламин (АА) — фосфорная кислота идет пост-полимеризация с выходами, близкими к 100%. Изучена кинетика этого процесса. Показано, что при  $-196^\circ$  спектр ЭПР  $\gamma$ -облученной стеклообразной смеси соответствует углеводородному аллильному радикалу, представляющему собой продукт радиолиза АА (I) в смеси с аллильным радикалом роста цепи (II). Нагревание системы до  $-80$ — $100^\circ$  приводит к гибели радикала I, концентрация радикала II меняется незначительно вплоть до  $0^\circ$ . Обнаружена прямая пропорциональность между начальной скоростью низкотемпературной пост-полимеризации, измеренной при определенной температуре и числом радикалов типа II при той же температуре, что указывает на радикальный механизм процесса. Из того факта, что молекулярные массы образующихся полимеров обратно пропорциональны концентрации регистрируемых методом ЭПР радикалов роста цепи при постоянной глубине превращения и хорошо совпадают с рассчитанными молекулярными массами, следует, что низкотемпературная пост-полимеризация АА в  $H_3PO_4$  протекает в условиях практического отсутствия гибели активных центров и передачи цепи.

В предыдущей работе [1], посвященной радикальной полимеризации аллиламина (АА) в жидкой фазе при комнатной температуре в присутствии протонных кислот, было обнаружено значительное ускорение полимеризации и увеличение молекулярной массы продукта полимеризации — полиаллиламина (ПАА). В системе АА— $H_3PO_4$  эти эффекты максимальны. Представляло интерес исследовать полимеризацию в системе АА— $H_3PO_4$  при низких температурах с целью получения дополнительной информации о механизме элементарных актов полимеризации. В работе изучали низкотемпературную пост-полимеризацию в системе АА— $H_3PO_4$  при размораживании от  $-196^\circ$  до комнатной температуры образца, предварительно  $\gamma$ -облученного при  $-196^\circ$ . Преимуществом пост-полимеризационных процессов является разделение во времени процессов инициирования и роста цепи и исключение процессов радиационной деструкции во время реакции.

Использовали АА марки ч. производства Ереванского завода. Для очистки от примесей проводили двукратную перегонку. Отбирали фракцию с т. кип.  $54$ — $56^\circ$ . Показатель преломления соответствовал приведенному в литературе.  $H_3PO_4$  марки ч. д. а. 85%-ной концентрации с плотностью 1,675 и глицерин марки ч. очистке не подвергали. Бензохинон (БХ) для очистки от примесей возгоняли в атмосфере аргона. Температура плавления очищенного БХ  $115^\circ$ . Смесь АА— $H_3PO_4$  в мольном отношении 1 : 3 готовили как в работе [1].

Образцы для ЭПР-измерений, представляющие собой ампулы из резонансно чистого стекла марки СК-4Б («Луч»), заполненные смесью АА— $H_3PO_4$  на 4—5 мм,

дегазировали на вакуумной установке в вакууме ( $10^{-3}-10^{-4}$  torr). Инициирование полимеризации проводили  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$  на установке ГУРХ 100 000 при  $-196^\circ$ ; дозы облучения  $0,2-30$  Mрад. Продукт полимеризации получали или в виде фосфорно-кислой соли ПАА, или в виде чистого ПАА методами, описанными в работе [1]. Для калориметрических измерений использовали дифференциальный диатермический калориметр, описанный в [2].

Методы исследования полимера аналогичны описанным в работе [1], характеристические вязкости  $[\eta]$  определяли в  $0,1\text{ M}$  растворе  $\text{NaCl}$ , подкисленном до рН 3.

Было установлено, что медленное размораживание (со скоростью, меньшей  $2$  град/мин) смеси АА— $\text{H}_3\text{PO}_4$ , предварительно  $\gamma$ -облученной при  $-196^\circ$  (мольное отношение  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{AA}=2:1$  и выше), приводит к образованию высокомолекулярного продукта, чего не наблюдается для чистого АА в интервале доз  $0-30$  Mрад. ИК-, ЯМР-спектры, элементный анализ аналогичны данным работы [1] и показывают, что полученный продукт

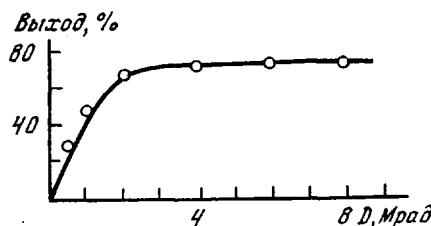


Рис. 1. Зависимость выхода полимера в процессе полимеризации в системе АА— $\text{H}_3\text{PO}_4$  от дозы;  $T_{\text{обл}}=196^\circ$ ,  $I=420$  рад/сек

является ПАА. Молекулярная масса  $\bar{M}_{\eta,s}$ , вычисленная по формуле Флори—Манделькорна [3] с использованием константы седиментации и  $[\eta]=0,5$ , для образца, облученного дозой  $2$  Mрад, была равна  $\sim 100\,000$ .

Чтобы изучить возможность образования полимера в процессе облучения при  $-196^\circ$ , мы провели опыты по быстрому размораживанию  $\gamma$ -облученных образцов. С этой целью смесь облучали в тонкостенной ампуле и затем быстро помещали в кипящую воду. Выход полимера при этом составлял  $<3\%$ , в то время как при медленном размораживании облученной такой же дозой смеси он достигал  $>80\%$ . Эти результаты позволяют заключить, что практически весь полимер образуется при пост-полимеризации в ходе нагревания системы, а облучение при  $-196^\circ$  ведет лишь к накоплению в ней активных центров.

На рис. 1 приведена зависимость выхода полимера от дозы облучения при стандартном режиме размораживания ( $1-1,5$  град/мин). Выход полимера сначала растет, затем становится постоянным, достигая примерно  $80\%$ . Дальнейшие исследования проводили с целью выяснения механизма этого процесса.

Изучение пост-полимеризации в ходе медленного размораживания проводили калориметрическим методом. Поскольку кинетика пост-полимеризации, как известно, существенно зависит от агрегатного и фазового состояния мономера и смеси мономера и модификатора, предварительно было проведено калориметрическое исследование фазового состояния и структурных превращений АА и его смеси с  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Независимо от скорости охлаждения до температуры жидкого азота АА кристаллизуется, поэтому при разогревании наблюдается только один эндотермический пик при  $-80^\circ$  (рис. 2, а), связанный с плавлением кристаллического АА. Кривая размораживания облученного АА (доза  $10$  Mрад) практически совпадает с кривой для необлученного образца и, как уже отмечалось, выход полимера практически равен нулю.

Смесь АА с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в отличие от чистого АА не кристаллизуется и независимо от скорости охлаждения переходит в прозрачное стекло (рис. 2, б, кривая 1). На калориметрической кривой размораживания такой системы наблюдается только характерная ступенька расстекловывания. При медленном размораживании предварительно  $\gamma$ -облученной смеси АА

с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (мольное отношение 1 : 3) наблюдается экзотермический эффект, который, по-видимому, связан с полимеризационным процессом.

Было изучено действие БХ на полимеризацию АА, находящегося в смеси с кислотой. Выделить полимер из образцов, содержащих 1,0–

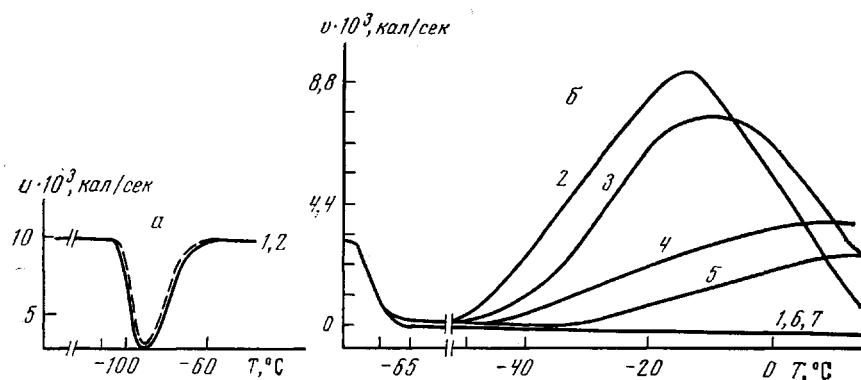


Рис. 2. Калориметрические кривые размораживания образцов:

*a* — чистого АА (1) и  $\gamma$ -облученного дозой 10 Мрад (2); Тобл — 196°,  $I=420$  рад/сек; *б* — смеси  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — АА с мольным соотношением 3 : 1 (1—5) и смеси ААМ — глицерин (6, 7); 1, 6 — необлученная смесь, 2 — облученная дозой 10, 3 — 5, 4 — 1,5, 5 — 0,5; 7 — 8 Мрад

1,2 мол. % БХ (по отношению к АА), облученных дозой 8 Мрад и затем медленно (<2 град/мин) нагретых до комнатной температуры, не удалось. Калориметрическая кривая облученной смеси АА— $\text{H}_3\text{PO}_4$ —БХ совпадает с кривой 1, а также кривыми 6, 7 (рис. 2, *б*), т. е. БХ ингибирует процесс полимеризации. Эти данные являются аргументом в пользу радикального механизма.

Калориметрические кривые для различных доз облучения приведены на рис. 2, *б* (кривые 2—5). Начало экзотермического эффекта при увеличении дозы предварительного облучения смещается в область более низких температур. Разность ординат кривых 1 и 2 (а также 3—5) на рис. 2, *б* при данной температуре пропорциональна тепловыделению в единицу времени и, следовательно, скорости полимеризации. Из этих данных можно рассчитать эффективную энергию активации полимеризации. На рис. 3 в координатах уравнения Аррениуса представлены скорости тепловыделения на начальных участках кривых, где наблюдается рост скорости полимеризации с увеличением температуры. Рассчитанные энергии активации составляют  $13,8 \pm 3$  ккал/моль и имеют тенденцию к некоторому понижению при уменьшении дозы облучения. Интересно отметить, что эта величина близка к величине энергии активации роста цепи при пост-полимеризации как чистого бутилметакрилата (БМА) [4], так и комплекса БМА· $\text{ZnCl}_2$  [5]. Обычно энергии активации реакции роста при радиационной полимеризации в жидкой фазе составляют для разных мономеров 3—7 ккал/моль. Большая величина энергии активации, полученная в наших условиях, показывает, что реакция при низких температурах протекает в диффузионной области. Тенденция к уменьшению

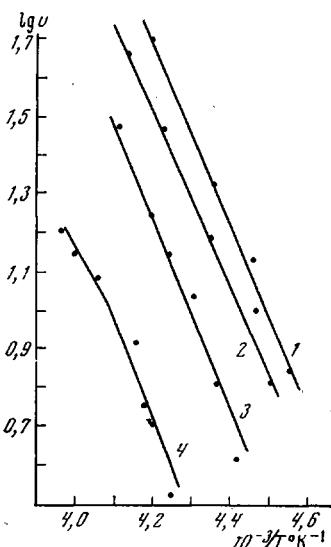


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от температуры с дозой облучения 10 (1), 5 (2), 1,5 (3) и 0,5 Мрад (4)

энергии активации при более высоких температурах может быть связана с тем, что с повышением температуры намечается переход ее в кинетическую область.

Для выяснения вопроса о том, не связано ли различие в полимеризуемости чистого АА и его смесей с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в условиях наших опытов с различиями в их фазовых состояниях (чистый АА кристалличен, а его смеси с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  стеклообразны), была подобрана химически нейтральная по отношению к АА аморфизующая матрица — глицерин. Смесь АА и глицерина в объемном отношении 1,0 : 2,5 стеклуется в той же температурной области, что и система АА— $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Однако калориметрические кривые раз-

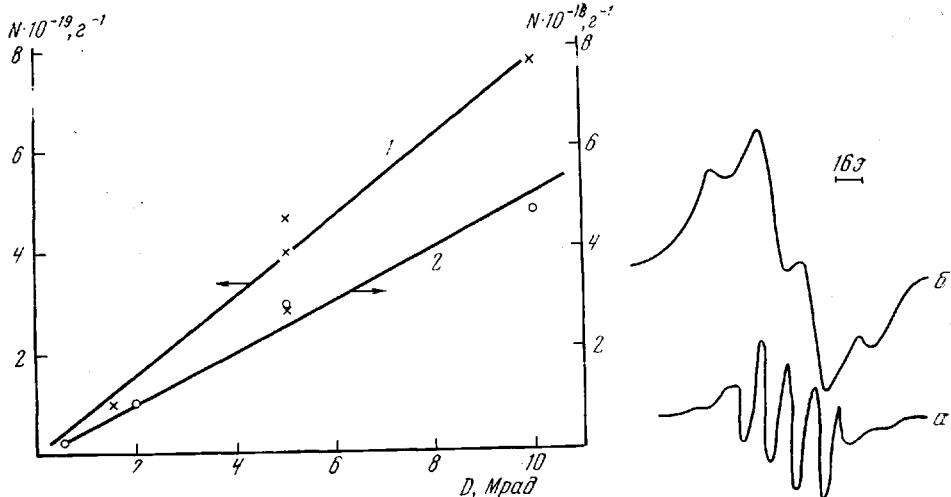


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые накопления радикалов  
Облучение при  $-196^\circ$ ;  $I=420$  рад/сек, измерение при  $-196$  (1) и  $-40^\circ$  (2)

Рис. 5. Спектры ЭПР:

а — аллильного углеводородного радикала радиолиза (радикал I), б — алкильного радикала  $-80^\circ$  (радикал II)

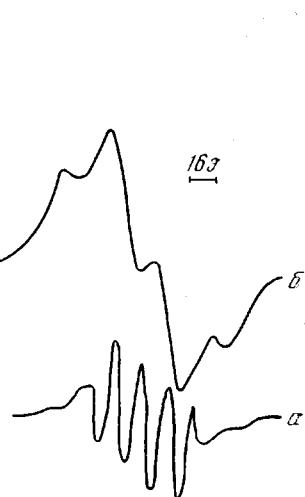


Рис. 5

мороживания необлученных и облученных образцов смесей АА — глицерин практически совпадают (рис. 2, б, кривые 6, 7, совпадающие с кривой 1), т. е. полимеризация в смеси АА — глицерин не происходит, и полимер из этой смеси не выделяется.

Так как ни понижение температуры, ни изменение характера перехода в жидкое состояние в системе АА— $\text{H}_3\text{PO}_4$  сами по себе не приводят к полимеризации, очевидно, что необходимым условием осуществления полимеризации АА является взаимодействие АА с кислотой. Прежде чем обсуждать механизм влияния  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на низкотемпературную полимеризацию АА, необходимо изучить природу и превращения радикальных продуктов в реакционной системе.

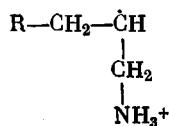
На рис. 4 (кривая 1) приведена кинетическая кривая накопления радикалов в системе АА— $\text{H}_3\text{PO}_4$  в процессе  $\gamma$ -облучения. Концентрация радикалов линейно возрастает с дозой в интервале 0—10 Mrad. Ранее [6] было показано, что при УФ- и  $\gamma$ -облучении при  $-196^\circ$  аллиловых мономеров возникает пятилинейный спектр ЭПР с константой сверхтонкого расщепления  $a_{\text{H}}=15$  э, принадлежащий аллильному углеводородному радикалу  $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  (радикал типа I).

Такой спектр и наблюдается при облучении чистого аллиламина (рис. 5, а). Основным продуктом радиолиза в системе АА— $\text{H}_3\text{PO}_4$  также является аллильный радикал I, однако в отличие от чистого АА на краях

спектра можно различать компоненты с большей константой сверхтонкого взаимодействия, соответствующие примеси другого радикала, видимо, алкильного типа, природа которого будет обсуждаться ниже.

При размораживании образцов  $\gamma$ -облученного чистого АА при  $-160^\circ$  начинается быстрая гибель радикалов, заканчивающаяся при  $-145^\circ$ , т. е. даже ниже температуры плавления (рис. 6, б). Существенно другой характер гибели радикалов имеет место при размораживании смесей АА— $\text{H}_3\text{PO}_4$ : в области температур  $-100^\circ$ — $-80^\circ$  наблюдается быстрое снижение суммарной концентрации радикалов, рис. 6, а; однако этот процесс не доходит до конца, и при переходе через температуру стеклования ( $-80^\circ$ ) дальнейшее падение концентрации радикалов резко замедляется, так что в интервале  $-80^\circ$ — $-30^\circ$  концентрация оставшихся в системе радикалов практически постоянна и прямо пропорциональна дозе предварительного облучения при  $-196^\circ$ .

Спектр ЭПР оставшихся к  $-80^\circ$  радикалов представляет собой квартет с соотношением интенсивностей  $1:3:3:1$  (радикал II, рис. 5, б). Этот спектр следует отнести к алкильным радикалам роста цепи



Он может быть описан следующим набором констант: константа расщепления на  $\alpha$ -протоне составляет  $22 \text{ э}$ , на двух  $\beta$ -протонах двух метиленовых групп  $-36 \text{ э}$ . Это отвечает конформационному углу  $20^\circ < \phi < 40^\circ$ . При таком значении угла два других  $\beta$ -протона имеют константу расщепления несколько эрстед (рис. 7) и при значительной ширине индивидуальных компонент ( $\Delta H_n \approx 20 \text{ э}$ ) из-за анизотропного взаимодействия с  $\alpha$ -протоном в спектре ЭПР практически не проявляются [7, 8].

Можно предполагать, что эти радикалы образовались уже в ходе радиолиза при присоединении к двойной связи мономера радикалов, образовавшихся в ходе облучения и проявились в спектре I в виде крыльев. Таким образом, при разогревании образцов происходит избирательная гибель аллильных радикалов при сохранении значительной части алкильных радикалов, несмотря на то, что исходная концентрация менее активных аллильных радикалов по крайней мере на порядок превышает концентрацию более активных алкильных радикалов. Это, видимо, объясняется электростатическими затруднениями рекомбинации протонированных алкильных радикалов. Боковые компоненты спектра радикала II наблюдаются уже при  $-196^\circ$  в суммарном спектре радикала I. Высота этих компонент по мере размораживания образца практически не меняется. Поэтому вероятно, что отдельные акты присоединения первичных радикалов (углеводородных типа I или  $\text{NH}_3^+$ ) к молекулам мономера наблюдаются уже во время облучения смеси при  $-196^\circ$ . Эффективная же полимеризация, начинаяющаяся по данным калориметрии выше  $-60^\circ$ , связана с вовлечением в реакцию основной массы мономера. По-видимому, присоединение мономерных молекул к радикалам в начальной стадии процесса сопровождается меньшими диффузионными затруднениями, чем дальней-

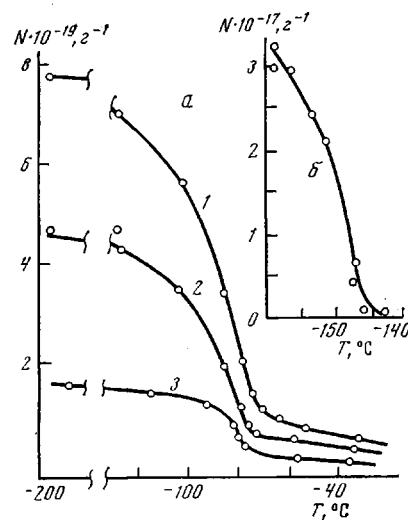


Рис. 6. Зависимость концентрации радикалов от температуры:

а — в системе АА —  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при дозе облучения  $10$  (1),  $5$  (2) и  $1,5$  (3) Мрад,  
б — в чистом АА, доза  $5$  Мрад

ший рост цепи. К началу быстрой полимеризации, регистрируемой калориметрическим методом, необходимо размягчение матрицы, которое и происходит при температурах выше температуры расстекловывания ( $-80^{\circ}$ ).

Калориметрические данные, представленные на рис. 3 в координатах уравнения Аррениуса, позволяют определить скорости полимеризации для разных доз облучения при определенной температуре и сопоставить эти данные с концентрациями радикалов при соответствующих дозах при той же температуре ( $-35^{\circ}$ ). Из такого сопоставления следует, что между начальной скоростью «быстрой» полимеризации и числом радикалов соблюдается прямая пропорциональность (рис. 8). Этот экспериментальный

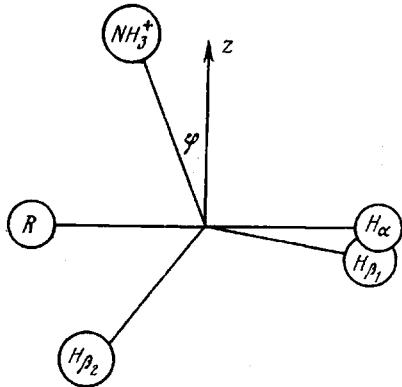


Рис. 7

Рис. 7. Конформация полимерного радикала роста

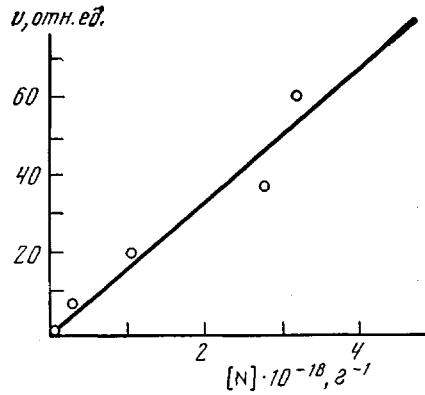


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость начальной скорости процесса пост-полимеризации от концентрации радикалов

$T_{обл} = -196^{\circ}$ ;  $I = 420 \text{ рад/сек}$ , скорость и концентрацию радикалов измеряли при  $-35^{\circ}$ .  
Интервал доз  $(0,5-10 \text{ Mrad})$

факт является дополнительным подтверждением радикального механизма рассматриваемого процесса, а также того факта, что наблюдаемые методом ЭПР радикалы являются активными центрами полимеризации.

Изучение молекулярных масс продуктов показало, что ММ и  $[\eta]$  получающегося полимера в интервале доз  $1-9,5 \text{ Mrad}$  уменьшается при увеличении дозы облучения, и, более того, значения ММ, определенные экспериментально и вычисленные по формуле  $\bar{P} = -\Delta M/[N]$ , где  $\Delta M$  — изменение концентрации мономера, а  $[N]$  — стационарная концентрация радикалов, оказываются достаточно близкими (см. ниже).

Доза, Mrad	1	1,5	2	4	8	9,5
Конверсия, %	47	60	70	73	75	75
$[N] \cdot 10^{-18}, \text{sec}^{-1}$	—	0,7	—	—	4,0	4,5
$M_{n,s}$	—	98 000	—	—	17 000	11 500
ММ (расчетная)	—	79 000	—	—	17 200	14 000

Таким образом, показано, что добавление фосфорной кислоты к АЛ позволяет осуществить радикальную пост-полимеризацию АА по механизму «живых цепей», т. е. при отсутствии гибели макрорадикалов и передачи цепи. Роль фосфорной кислоты, по-видимому, заключается, с одной стороны, в пространственной стабилизации радикалов АА как на стадии инициирования, так и на стадии роста цепи за счет вовлечения их в сетку водородных связей при комплексообразовании с полифункциональным модификатором — *o*-фосфорной кислотой. С другой стороны, протонирование аминогруппы вследствие полярного эффекта приводит к упрочнению

связи С—Н в  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-группе мономера, что при низких температурах позволяет избежать передачи цепи на мономер. Эти факторы при относительно высоких температурах [1] приводили к значительному возрастанию скорости полимеризации АА и молекулярных масс получаемых полимеров, а при более низких температурах обеспечивали условия для протекания практически безобрывного процесса радикальной полимеризации АА.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
1 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *M. H. Masterson, L. I. Андреева, B. P. Зубов, B. A. Кабанов, L. C. Полак*, Высокомолек. соед., *A18*, 1981, 1976.
  2. *A. M. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский*, Химия высоких энергий, *3*, 460, 1969.
  3. *B. Н. Цвегков, B. С. Эскин, С. Я. Френкель*, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
  4. *A. M. Каплан, И. Л. Стояченко, B. B. Голубев, B. И. Гольданский*, Высокомолек. соед., *B17*, 59, 1975.
  5. *Г. С. Георгиев, A. M. Каплан, B. P. Зубов, B. B. Голубев, И. М. Баркалов, B. И. Гольданский, B. A. Кабанов*, Высокомолек. соед., *A14*, 177, 1972.
  6. *D. H. Volman, K. A. Maas*, Trans. Faraday Soc., *60*, 1202, 1964.
  7. *П. Ю. Бугагин, А. М. Дубинская, B. A. Радциг*, Успехи химии, *38*, 593, 1969.
  8. *H. Fischer*, Makromolek. Chem., *98*, 179, 1966.
-