

УДК 541.64:547.333

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛАМИНОВ  
В ПРИСУТСТВИИ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ

М. Н. Мастерова, Л. И. Андреева, В. П. Зубов,  
Л. С. Полак, В. А. Кабанов

Изучена кинетика полимеризации аллиламина и диметилаллиламина в присутствии фосфорной кислоты. Показано, что продуктом полимеризации является высокомолекулярный полимер. Предложена кинетическая схема процесса, особенностью которой является участие мономера в стадии инициирования, линейная гибель аллильных радикалов и их способность возобновлять кинетическую цепь. Показано, что основным фактором, ответственным за увеличение скорости полимеризации в системе аллиламин –  $H_3PO_4$ , является существенное подавление деградационной передачи цепи как за счет уменьшения отрыва  $\alpha$ -водородного атома, так и вследствие способности комплексно-связанных аллильных радикалов передачи цепи присоединяться к двойной связи мономера.

В работе [1] была показана возможность осуществления эффективной полимеризации аллилового спирта и аллилацетата в присутствии фосфорной кислоты в качестве модификатора с получением достаточно высокомолекулярных продуктов. Изучение кинетических закономерностей полимеризации этих мономеров приводит к выводу, что причиной высоких скоростей полимеризации и увеличения молекулярной массы продукта может быть  $H$ -связывание функциональных групп мономеров с фосфорной кислотой, приводящее в конечном счете к уменьшению деградационной передачи цепи и превращению ее в эффективную.

Данная работа посвящена изучению полимеризации аллиламина (АА) и его алкилированного аналога — диметилаллиламина (ДМАА) в присутствии протонных кислот. Следует отметить, что мономеры, полимеризация которых изучается в данной работе, в отсутствие модификаторов практически не полимеризуются [2]. Вместе с тем соответствующие полимеры, содержащие аминогруппы в боковом заместителе, представляют определенный интерес как новый класс полиоснований.

В работе использовали АА производства Ереванского завода химреактивов марки ч., двукратно его перегоняли, отбирая фракцию, кипящую в интервале 54–56°;  $n_D^{20}$  1,4205 соответствует приведенному в литературе. ДМАА синтезировали из диметиламина (33%-ный раствор) и бромистого аллила в растворе бензола в присутствии NaOH при 25–30° [3]. Высущенный над твердым KOH ДМАА перегоняли, отбирая фракцию, кипящую в интервале 62–63°;  $n_D^{20}$  1,4001 (по литературным данным  $n_D^{20}$  1,3991 [3]).  $H_3PO_4$  марки ч.д.а.,  $H_2SO_4$  и HCl с концентрацией 85, 96 и 36% соответственно очистке не подвергали. Перекись водорода марки ч.д.а. применяли в качестве инициатора без дополнительной очистки. Концентрацию  $H_2O_2$  в исходных водных растворах определяли перманганатным методом. В реакционную смесь ее дозировали из растворов концентрации 21,8 и 12,0%. При приготовлении смеси АА с  $H_3PO_4$  и  $H_2SO_4$  и ДМАА с  $H_3PO_4$  в связи с плохой растворимостью образующейся соли в кислоте амины приливали небольшими дозами по 0,5–1,0 мл в охлаждаемую емкость до полного растворения соли (в течение 1–2 дней).

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Инициирование проводили  $\gamma$ -излучением  $Co^{60}$  на установке ГУРХ-40 000 или перекисью водорода (1–4,3 мол. %), фотораспад которой вызывали УФ-светом лампы ДРШ-250. Для полу-

чения смеси с постоянной концентрацией мономера и кислоты воду в растворе  $H_2O_2$  связывали фосфорным ангидридом в 85%-ную фосфорную кислоту, а затем в полученную смесь добавляли рассчитанное из соотношения  $[K]/[M]=3,8$  количество AA ( $[K]$  и  $[M]$  — концентрации кислоты и мономера).

Полиаллиламин (ПАА) выделяли осаждением содержимого дилатометров в воду с последующей тщательной отмыткой от избыточной  $H_3PO_4$  или медленным осаждением в 50%-ный раствор  $NaOH$ . Выделенный полимер очищали многократной экстракцией абсолютным метанолом с последующим упариванием на роторном испарителе или после осаждения в щелочь — растворением в воде и дialisом до получения беззольного продукта. Элементный состав полимера, полученного осаждением в воду, соответствует формуле  $(C_3H_5NH_2)_n(H_3PO_4)_2$ ; элементный состав ПАА и ПДМАА, полученных после отмычки  $H_3PO_4$  щелочью, — формуле  $(C_3H_7N)_n$  и  $(C_3H_7N(CH_3)_2)_n$ . ИК-спектры полимеров изучали на приборе ИКС-22 в интервале частот 5000—700  $\text{cm}^{-1}$ .

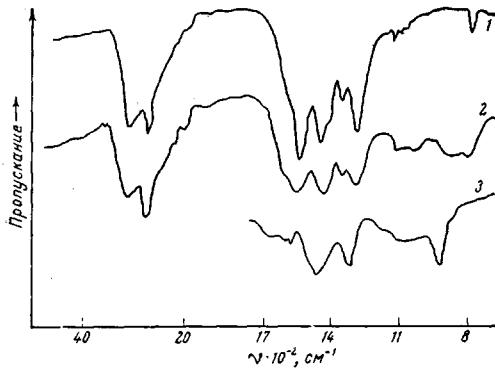


Рис. 1

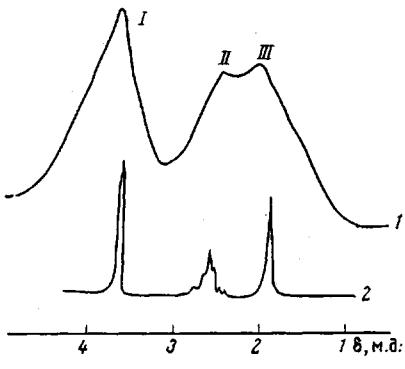


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры:

1 — ПАА — продукта жидкофазной радиационной полимеризации в присутствии  $H_3PO_4$ , 2 — ПАА, полученного в отсутствие кислоты, 3 — ПДМАА — продукта жидкофазной радиационной полимеризации в присутствии  $H_3PO_4$

Рис. 2. Спектры ЯМР: 1 — ПАА, 2 — изобутиламина. Растворитель  $D_3PO_4$ , 20°

На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения ПАА; для сравнения на этом же рисунке дан спектр ПАА, полученного радиационной полимеризацией в отсутствие модификатора при больших дозах облучения. В спектрах присутствуют следующие характерные полосы поглощения: 1580  $\text{cm}^{-1}$  — деформационные колебания  $NH_2$ -группы, 1300  $\text{cm}^{-1}$  — симметричные деформационные колебания  $NH_2$ -группы. ИК-спектры ПДМАА в области колебаний соответствующих групп углеродного скелета не отличаются от таковых для ПАА; отсутствуют полосы, характерные для  $NH_2$ -группы, и присутствуют полосы 1460  $\text{cm}^{-1}$  — деформационные колебания  $N(CH_3)_2$ -группы и 1340  $\text{cm}^{-1}$  — деформационные колебания  $CH_2$ -группы.

Спектры ЯМР получены на приборе «XL-100» фирмы «Varian». Для сравнения со спектром ПАА на рис. 2 приведен спектр низкомолекулярного аналога ПАА — изобутиламина. Отношение площадей пиков I и II к III, определяемое соотношением протонов в главной и боковой цепях ПАА (1,4—1,6), оказалось близким к теоретическому, равному 1,5. Спектры ЯМР ПАА регистрировали в дейтерированной фосфорной кислоте, которую получали растворением рассчитанного количества  $P_2O_5$  в  $D_2O$ .

Характеристические вязкости полимеров определяли в растворах в метаноле при 25°. Для одного из образцов ПАА, полученного радиационной полимеризацией в присутствии кислоты,  $[\eta]=0,37$ . Коэффициенты седиментации определяли при помощи аналитической ультрацентрифуги модели «Спинко Е» фирмы «Бекман» на скорости 56 100 об/мин при 20°. Из константы седиментации рассчитывали молекулярные массы по формуле Флори — Мандельберна [4].

Молекулярная масса радиационного ПАА, полученного в присутствии  $H_3PO_4$ , равна ~140 000. Точное определение молекулярных масс продуктов фотополимеризации оказалось невозможным из-за недостаточно четкого отрыва мениска в ходе седиментации; приблизительная величина молекулярной массы ~10 000, т. е. ниже, чем для радиационного полимера.

Для выяснения механизма образования ПАА и ПДМАА в присутствии протонных кислот изучали зависимость скоростей радиационной полимеризации от природы кислот и от соотношения  $[K]/[M]$ . Начальные участки кинетических кривых линейны. Полимеризация в отсутствие

источников инициирования не происходит, что позволяет исключить возможность катионной полимеризации АА и ДМАА под действием кислот. Полученные зависимости относительных приведенных скоростей полимеризации от мольного соотношения  $[K]/[M]$  приведены на рис. 3. Во всех случаях введение кислот приводит к резкому возрастанию скорости полимеризации, причем при одинаковых соотношениях  $[K]/[M]$  скорость увеличивается в ряду  $HCl < H_2SO_4 < H_3PO_4$ . Она растет также с увеличением отношения  $[K]/[M]$ . Относительное возрастание скорости полимериза-

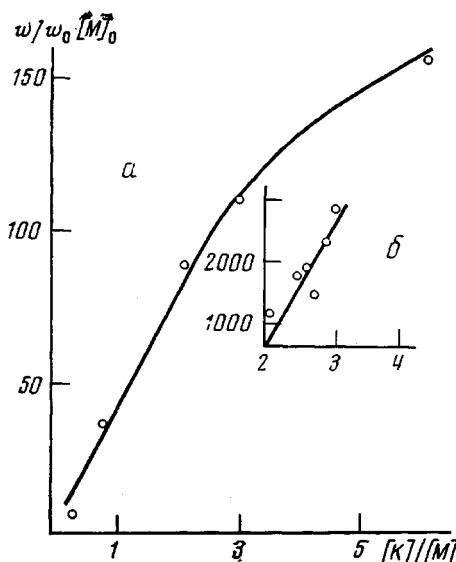


Рис. 3

Рис. 3. Относительные приведенные скорости полимеризации в системе  $HCl - AA$  (a) и  $H_3PO_4 - AA$  (б) в зависимости от мольного отношения кислоты и АА

Рис. 4. Зависимость относительной скорости полимеризации ДМАА от  $[K]/[M]$ .  $I=600$  рад/сек;  $T_{обл.}=20^\circ$

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации АА в  $H_3PO_4$  от концентрации кислоты;  $[K]/[M]=3$

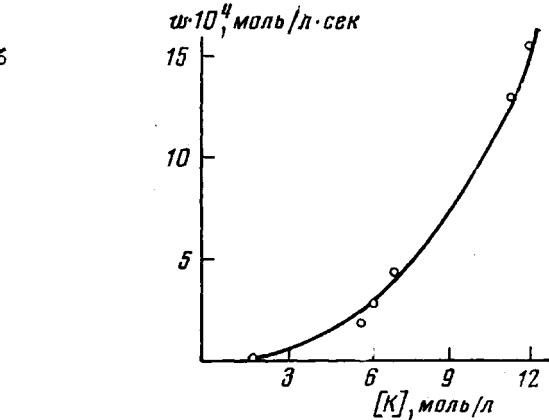


Рис. 5

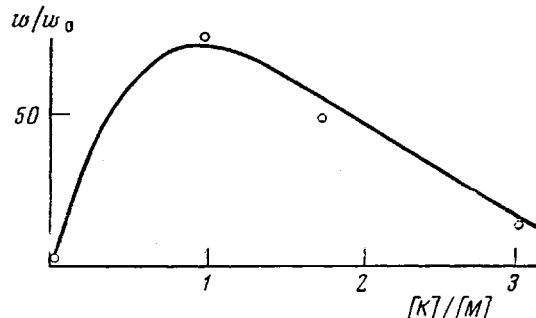


Рис. 4

ции ДМАА оказалось существенно меньше, чем АА. В системе ДМАА- $H_3PO_4$  максимальное увеличение скорости полимеризации равно  $\sim 75$  (рис. 4), тогда как относительное возрастание скорости в системе АА- $H_3PO_4$  достигает  $3 \cdot 10^3$  при  $[K]/[M]=3$  (рис. 3). При использовании  $H_3PO_4$  меньшей концентрации эффекты ускорения проявляются в меньшей степени (рис. 5).

В связи с тем, что максимальное возрастание относительной скорости полимеризации наблюдалось в системе АА- $H_3PO_4$ , более подробное изучение кинетики процесса мы провели в этой системе. На рис. 6, а приведена зависимость скорости радиационной полимеризации от мощности дозы  $\gamma$ -излучения. Из этих данных следует, что порядок реакции по  $I$  близок к единице. Оказалось, что полимеризацию можно инициировать фотораспа-

дом перекиси водорода, где радикальный механизм не вызывает сомнений. Следует отметить, что в отсутствие кислоты скорость фотополимеризации исчезающе мала, поэтому, хотя относительные ускорения при фотополимеризации АА в присутствии  $H_3PO_4$  определить не удается, однако можно констатировать, что скорость полимеризации при введении  $H_3PO_4$  и при этом способе инициирования также резко возрастает. При фотоинициировании порядок реакции по концентрации  $H_2O_2$ , так же как и по интенсивности УФ-света при постоянной концентрации  $H_2O_2$ , равен единице (рис. 6, б). Близкие кинетические закономерности при фото- и радиационном инициировании свидетельствуют о радикальном механизме полиме-

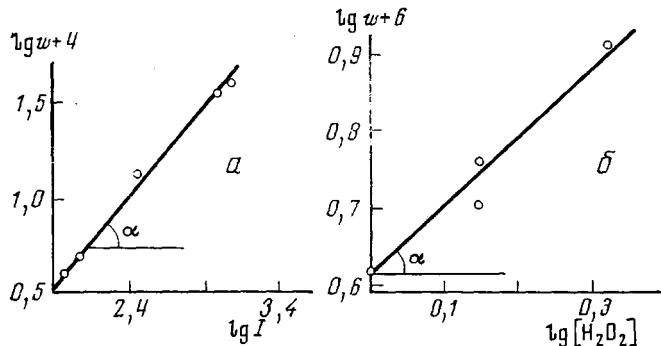


Рис. 6. Зависимость скорости радиационной полимеризации АА в системе АА –  $H_3PO_4$  от мощности дозы  $\gamma$ -излучения, 20°,  $[K]/[M] = 3,8$  (а) и фотополимеризации от концентрации  $H_2O_2$ , 25°,  $[K]/[M] = 3,8$  (б)

ризации и при радиационном способе инициирования. Первый порядок скорости полимеризации по скорости инициирования, наблюдающийся в системе АА– $H_3PO_4$ , хорошо коррелирует с аналогичной зависимостью при полимеризации аллилацетата и аллилового спирта в присутствии комплексообразователей [1, 6].

Наконец, оказалось, что радикальный ингибитор – бензохинон (БХ), практически не влияя на скорость полимеризации чистого АА, что, по-видимому, связано с малой длиной кинетической цепи вследствие деградационной передачи на мономер, уменьшает скорость в системе АА– $H_3PO_4$ .

Влияние БХ на скорость полимеризации АА и АА– $H_3PO_4$  приведено ниже.

$[K]/[M]$	0	0	3	3	3
[БХ], моль/л	0	$5 \cdot 10^{-2}$	0	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$w$ , моль/л	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Падение скорости полимеризации в присутствии радикального ингибитора в этой системе дополнительно указывает на радикальный механизм процесса и на значительное увеличение длины кинетической цепи при введении  $H_3PO_4$ .

Был определен порядок реакции по концентрации мономера. В качестве разбавителя применяли *n*-бутиламин (БА). Отношение  $[K]/([AA] + [BA])$  сохраняли постоянным и равным 3,8. Порядок по концентрации мономера оказался отличным от нуля (с увеличением концентрации мономера он изменяется от 1 до 2) (рис. 7, б). Этот результат, по-видимому, свидетельствует о существенном изменении соотношения вкладов отдельных элементарных стадий в суммарную кинетику процесса в присутствии модификатора по сравнению с обычной аллильной полимеризацией, для которой порядок реакции по мономеру, как правило, равен нулю.

В предыдущих работах [1, 6], где изучался механизм полимеризации аллиловых мономеров в присутствии различных комплексообразователей,

было показано, что одна из причин изменения скоростей и молекулярных масс получаемых полимеров — уменьшение вероятности передачи цепи на комплексно-связанный мономер. Другая причина заключается в появления реальной возможности присоединения аллильных радикалов, возникающих в результате передачи цепи, к молекулам мономера, т. е. к превращению деградационной передачи цепи в эффективную.

Можно полагать, что эти же факторы ответственны за изменение кинетических закономерностей полимеризации и в случае систем АА — кислота. Однако переменный порядок реакции по мономеру  $n$ , достигающий при высоких концентрациях мономера значения, равного двум, по-видимому, в отличие от ранее изученной системы аллиловый спирт —  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , где  $n$  практически не отличалось от единицы, указывает на то, что в системе АА— $\text{H}_3\text{PO}_4$  скорость радиационного инициирования возрастает с концентрацией мономера.

В соответствии с этим предположением была рассмотрена кинетическая схема радиационной полимеризации АА в избытке  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В этой схеме для определенности принято, что скорость инициирования прямо пропорциональна концентрации мономера. Первый порядок реакции по скорости инициирования заставляет предположить, как это было сделано в работах [4, 6], линейную гибель аллильных радикалов, возникающих в результате передачи цепи, по-видимому, вследствие того, что лимитирующей стадией данного процесса является выход радикала из комплекса.

1.  $M \rightsquigarrow R \quad w_n = k_n I[M]$  — радиационное инициирование
2.  $R + M \rightarrow R \quad w_p = k_p[R][M]$  — рост цепи
3.  $R + M \rightarrow A + P \quad w_n' = k_n'[R][M]$  — передача цепи на протонированный мономер
4.  $A + M \rightarrow R \quad w_i = k_i[A][M]$  — продолжение цепи аллильным радикалом, возникающим в результате передачи
5.  $A + M \rightarrow \text{продукты} \quad w_0 = k_0[A]$  — линейная гибель аллильных радикалов

Стационарная концентрация радикалов роста может быть определена из уравнения

$$k_n I[M] = k_n'[R][M] - k_i[A][M],$$

а стационарная концентрация аллильных радикалов передачи цепи из уравнения

$$k_n'[R][M] = k_i[A][M] + k_0[A]$$

Тогда скорость полимеризации выразится уравнением

$$w = \frac{k_p k_n [M] I}{k_n'} \left( 1 + \frac{k_i}{k_0} [M] \right)$$

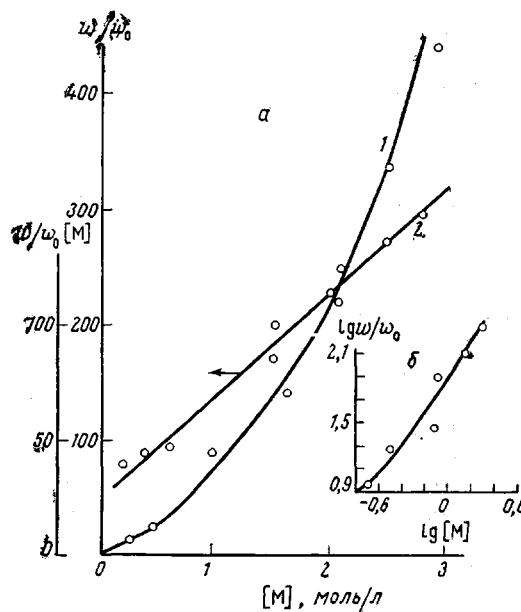


Рис. 7. а — Зависимость относительной скорости радиационной полимеризации АА в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$  от концентрации мономера;  $[K]/([AA] + [BA]) = 3,8$ ,  $I = 750 \text{ рад/сек}$  (1); обработка кривой 1 в координатах  $w/w_0[M] = f([M])$  (2); б — то же, что 1 в логарифмических координатах

Так как скорость полимеризации в отсутствие модификатора  $w_0 = k_p k_{\text{и}}^0 I / k_{\text{п}}$ , где  $k_{\text{п}}$ ,  $k_{\text{и}}^0$  — константы скорости передачи цепи на мономер и инициирования в отсутствие модификатора, то  $w/w_0 = k_{\text{и}} k_{\text{п}} [M] / k_{\text{и}}^0 k_{\text{п}}' (1 + k_{\text{i}} / k_{\text{o}} [M])$ .

Построенная по данным эксперимента зависимость  $\frac{w}{w_0 [M]} = f([M])$  в координатах уравнения (1) оказалась прямолинейной (рис. 7, а), а отрезок, отсекаемый на оси ординат,  $k_{\text{и}} k_{\text{п}} / k_{\text{и}}^0 k_{\text{п}}' = 25 \text{ моль}^{-1}$ , тангенс угла наклона  $\beta = k_{\text{и}} k_{\text{п}} k_{\text{i}} / k_{\text{и}}^0 k_{\text{п}}' k_{\text{o}} = 45 \text{ моль}^{-2}$ . Отсюда можно вычислить вероятность инициирования аллильным радикалом передачи цепи  $\varphi = k_{\text{i}} [M]_0 / (k_{\text{i}} [M]_0 + k_{\text{o}})$ . Полученное значение  $\varphi = 0,86$ , близко к рассчитанному ранее для системы аллиловый спирт —  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и указывает на то, что и в системе АА— $\text{H}_3\text{PO}_4$  аллильные радикалы передачи цепи с высокой вероятностью присоединяются к двойной связи мономера, т. е. имеет место эффективная передача цепи.

Значение отношения  $k_{\text{п}} / k_{\text{п}}'$  можно получить из величин молекулярных масс продуктов полимеризации. Для степеней полимеризации полимеров, полученных как в отсутствие, так и в присутствии комплексообразователя,  $\bar{P} = k_p / k_{\text{п}}$ , т. е. изменение вероятности отрыва  $\alpha$ -водородного атома в результате образования комплекса с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  можно оценить из соотношения молекулярных масс полимеров, полученных в отсутствие и в присутствии комплексообразователя. При полимеризации чистого АА степень полимеризации на начальной стадии равна  $\sim 2$ . Поскольку, как следует из рассмотренной схемы, аллильные радикалы передачи цепи с высокой вероятностью участвуют в продолжении цепи, превращаясь в ненасыщенные концевые группы, то следовало ожидать, что молекулярная масса полимеров, полученных на высоких конверсиях, будет завышена вследствие протекания вторичных реакций, например, в результате раскрытия концевых двойных связей. Поэтому для оценки величины  $k_{\text{п}} / k_{\text{п}}'$  был использован образец ПАА, полученный фотополимеризацией до малых конверсий ( $\sim 5\%$ ). Исходя из молекулярной массы такого образца, равной  $\sim 10\,000$ , получаем отношение  $k_{\text{п}} / k_{\text{п}}' \approx 10^2$ . Таким образом, основным фактором, ответственным за увеличение скоростей полимеризации и молекулярных масс в системе АА— $\text{H}_3\text{PO}_4$ , является существенное подавление деградационной передачи цепи как за счет уменьшения отрыва  $\alpha$ -водородного атома в молекуле мономера, протонированного  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , так и вследствие способности комплексно-связанных аллильных радикалов передачи цепи присоединяться к двойной связи мономера.

Столь резкое изменение кинетических параметров полимеризации АА под влиянием  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (по сравнению с другими кислотами меньшей основностью и меньшей концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в водных растворах), по-видимому, связано с возникновением пространственной сетки водородных связей, препятствующей гибели радикалов в этой системе. Меньшие ускорения в ДМАА по сравнению с АА, по-видимому, можно объяснить как меньшей основностью [5], так и отсутствием атомов Н в группе  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , дополнительно стабилизирующих сетку водородных связей в системе АА — кислота.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
30 X 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, Е. С. Гарина, В. Ф. Корнильева, М. Н. Мастерова, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, Высокомолек. соед., A15, 100, 1973.
2. В. И. Володина, Л. И. Тарасов, С. М. Спасский, Успехи химии, 39, 276, 1970.
3. A. Ahlroth, Acta Chem. Scand., 19, 2420, 1965. M. Halmos, T. Mohácsis, G. Y. Csepreghy, Acta Phys. chim. Szeged, 7, 66, 1961.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
5. К. Д. Неническу, Органическая химия, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 541.
6. В. Ф. Корнильева, М. Н. Мастерова, Е. С. Гарина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A13, 1830, 1971.