

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

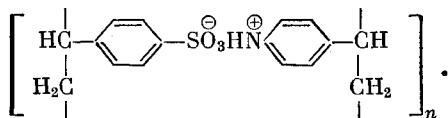
1967

УДК 66.095.26:678.746

**О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-ВИНИЛПИРИДИНА
НА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ «МАТРИЦАХ»**

*O. V. Каргина, M. B. Ульянова, B. A. Кабанов,
B. A. Кагин*

В работе [1] было показано, что при взаимодействии 4-винилпиридина (ВП) с полистиролсульфокислотой (ПССК) в водных растворах образующиеся 4-винилпиридиниевые ионы спонтанно полимеризуются. Молекулы ВП, не вступившие в реакцию солеобразования, не участвуют в полимеризации, т. е. при любом избытке ВП по отношению к ПССК, продукт полимеризации представляет собой стехиометрическую полисоль вид:



Таким образом, цепи ПССК играют роль «матриц», химически активирующих ВП и продуцирующих поливинилпиридиний (ПВП).

Настоящая работа посвящена исследованию механизма полимеризации ВП на полимерных сульфокислотах.

В качестве полимерных матриц была использована ПССК, полученная полимеризацией стиролсульфокислоты (для 0,08 %-ного водного раствора при 25° $\eta_{\text{уд}} / c = 4,9$) и полиэтиленсульфокислота (ПЭСК) со средней степенью полимеризации 100 (вычислено на основании определения величины характеристической вязкости в 0,5 н. растворе NaCl по формуле $[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-4} M^{0,65}$).

Для контроля скорости полимеризации ($v_{\text{пол}}$) ВП в водных растворах были использованы два метода: вискозиметрия и УФ-спектроскопия. Измерение вязкости растворов ПССК с различным содержанием ВП дает возможность косвенно судить о протекании полимеризации, так как по мере накопления нерастворимого в воде продукта полимеризации (солевого комплекса — ПВП с ПССК) вязкость раствора падает. УФ-спектроскопия является прямым методом, позволяющим непосредственно следить за расходом мономера и за образованием полимера в системе, так как УФ-спектры 4-винилпиридиния и поли-4-винилпиридиния характеризуются несовпадающими максимумами поглощения (267 м μ для 4-поливинилпиридиния и 230 и 256 м μ для поли-4-винилпиридиния в области, где ПЭСВ оптически прозрачна (рис. 1)). В случае ПССК этот метод неприменим.

На рис. 2 показано изменение приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}} / c$ раствора ПССК по мере увеличения концентрации ВП и, соответственно, по мере роста pH среды и степени нейтрализации ПССК (a). Каждое измерение проводили через 30 мин. после добавления очередной порции ВП. Вязкости растворов солей ПССК и пиридина, являющегося неполимеризующейся

моделью звена ВП, и ВП и толуолсульфокислоты, являющейся моделью звена ПССК, практически не зависит от α . Из рис. 2 видно, что при приближении α к 1 вязкость резко падает, т. е. скорость образования поливинилпиридиния сильно возрастает. Аналогичная зависимость скорости полимеризации от α наблюдалась и при спектральном изучении полимеризации ВП в растворах ПЭСК.

Вопрос о влиянии степени заполнения матрицы на скорость полимеризации является кардинальным, так как он непосредственно связан с выяснением характера взаимодействия молекул ВП с цепью полимерной кислоты, а это, в свою очередь, должно оказывать решающее влияние на механизм полимеризации ВП в подобной системе. Для объяснения обнаруженной сильной зависимости скорости полимеризации от α можно предложить по крайней мере две кинетические схемы.

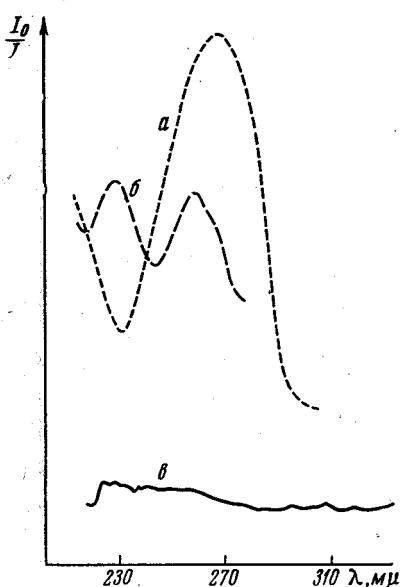


Рис. 1

Рис. 1. УФ-спектры:

a — 4-винилпиридиния (0,0005-ный водный раствор), т. е. мономерной соли ВП с H_2SO_4 ;
 b — поливинилпиридиния (0,0003-ный водный раствор), т. е. соли поливинилпиридиния с H_2SO_4 ; c — ПЭСК (0,001-ный водный раствор)

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{уд}/c$) водных растворов ПССК и толуолсульфокислоты от степени нейтрализации (α):

1 — титрование 0,01 н. ПССК 0,1 н. раствором ВП; 2 — титрование 0,01 н. ПССК 0,1 н. раствором пиридина; 3 — титрование 0,01 н. толуолсульфокислоты 0,1 н. раствором ВП

Допустим, что ионы ВП способны достаточно жестко фиксироваться на цепи поликислоты и обладают весьма ограниченной подвижностью, которой можно пренебречь. Тогда, если степень нейтрализации поликислоты α , вероятность того, что ион винилпиридиния окажется связанным с некоторым данным звеном бесконечно длинного активатора — ПССК будет α . В этом случае вероятность образования непрерывной последовательности из p активированных молекул ВП будет:

$$W_p = \alpha^{p-1}(1 - \alpha), \quad (1)$$

а средняя длина непрерывной последовательности ВП при данном значении α :

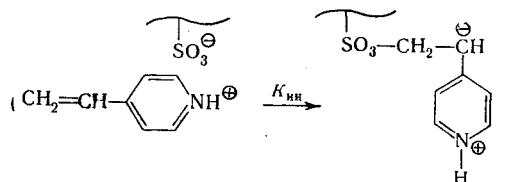
$$\bar{v} = \sum_{p=1}^{\infty} p W_p = \sum_{p=1}^{\infty} p \alpha^{p-1}(1 - \alpha) = (1 - \alpha)^{-1}. \quad (2)$$

Если принять, что длина кинетической цепи определяется длиной непрерывной последовательности мономерных ионов на матрице, то начальная

скорость полимеризации при условии, что инициирование в любом месте заготовки равновероятно, может быть выражена как

$$v_{\text{пол}} = v_{\text{ин}} \bar{v} / 2, \quad (3)$$

где $v_{\text{ин}}$ — скорость инициирования. Принимая далее по аналогии с ранее изученной спонтанной полимеризацией солей ВП с галоидалкилами и 2-метил-5-винилипиридином с диметилсульфатом [2], [3], что реакция инициирования имеет первый порядок по мономеру, т. е. происходит по схеме:



можно написать:

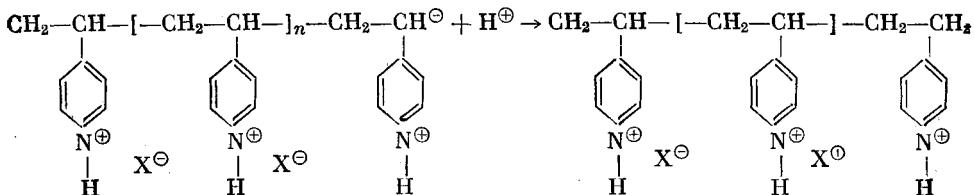
$$v_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} m = k_{\text{ин}} c_h a, \quad (4)$$

где $k_{\text{ин}}$ — константа скорости инициирования, m — концентрация винил-пиридиния; c_h — концентрация ПССК; подставляя уравнение (4) в уравнение (3), получим:

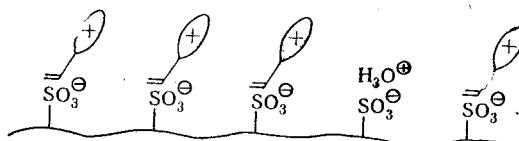
$$v_{\text{пол}} = k_{\text{ин}} c_h a / 2 (1 - a). \quad (5)$$

Уравнение (5) предсказывает очень сильное возрастание начальной скорости полимеризации при приближении a к 1. (Обращение $v_{\text{пол}}$ в бесконечность при $a = 1$ обусловлено сделанным при выводе допущением, что матрицы имеют бесконечную длину.)

Допустим, что активированные молекулы ВП могут свободно перемещаться в некотором объеме вдоль макромолекул поликислоты, а длина цепей ВП определяется вероятностью гибели активного центра на неотитрованных протонах по схеме:



Действительно схематическое изображение «конструкции» реакционной системы в виде:



показывает, что в области, где матрица не заполнена мономером, вероятность встречи цвитериона с протоном весьма велика. Тогда скорость обрыва v_0 выразится уравнением:

$$v_0 = k_o n [\text{H}^+], \quad (6)$$

где k_o — константа скорости обрыва; n — концентрация активных центров. Среднюю длину кинетической цепи при малых конверсиях, когда из-

менением концентрации активного мономера можно пренебречь, можно записать следующим образом

$$v = k_p n / k_o n [H^+] = k_p c_h a / k_o [H^+]. \quad (7)$$

Начальная скорость полимеризации

$$v_{\text{пол}} = v_{\text{ин}} = \frac{k_{\text{ин}} k_p}{k_o} c_h^2 \frac{a^2}{[H^+]}, \quad (8)$$

где k_p — константа скорости роста. Поскольку для сильных кислот

$$a = \frac{[H^+]_0 - [H^+]}{[H^+]_0} = \frac{c_h - [H^+]}{c_h}, \quad (9)$$

$$[H^+] = c_h (1 - a), \quad (10)$$

где $[H^+]_0$ — концентрация протонов в неотитрованной кислоте, окончательно имеем:

$$v_{\text{пол}} = \frac{k_{\text{ин}} k_p}{k_o} c_h \frac{a^2}{1 - a}. \quad (11)$$

Уравнение (11), как и уравнение (5), предсказывает очень резкое возрастание начальной скорости полимеризации при стремлении a к 1.

Чтобы выяснить, какое из двух предложенных объяснений правильно, нужно «испортить» «матрицы», отитровав их перед добавлением ВП каким-нибудь неполимеризующимся основанием, например, щелочью. Тогда, если степень предварительной нейтрализации равна β , а суммарная степень нейтрализации поликислоты равна, по-прежнему a , уравнение (5) превращается в уравнение

$$v_{\text{пол}} = 1/2 k_{\text{ин}} c_h \frac{a - \beta}{1 - (\alpha - \beta)}, \quad (5')$$

а уравнение (11) — в уравнение

$$v_{\text{пол}} = \frac{k_{\text{ин}} k_p}{k_o} c_h \frac{(a - \beta)^2}{1 - a}. \quad (11')$$

Из уравнений (5') и (11') следует, что для испорченных матриц зависимости начальной скорости от степени нейтрализации, вытекающие из первого и второго объяснений, существенно различаются. В предположении о жестком закреплении винилпиридиниевых ионов на макромолекулах поликислоты теория предсказывает значительно большую чувствительность скорости превращения к предварительной нейтрализации в области a , близкой к 1, чем в предположении об обрыве на протонах.

Для выяснения, какое же из двух кинетических уравнений описывает реальный процесс, были поставлены две серии опытов полимеризации ВП на ПЭСК с УФ-спектроскопическим контролем за ходом реакции. В первой серии 0,0119 н. раствор ПЭСК титровали 0,076 н. водным раствором ВП до $pH = 5,6$, что соответствует степени нейтрализации $\alpha = 0,999$. Во второй серии тот же раствор ПЭСК наполовину отитровывали раствором $NaOH$, а затем добавлением ВП доводили до $pH 5,6$ (эксперименты проводили при 25 и 60° в атмосфере аргона). Следовательно, в первой серии опытов $\beta = 0$, $\alpha = 0,999$, во второй серии опытов $\beta = 0,5$, $\alpha = 0,099$. Скорость полимеризации контролировали по появлению максимума поглощения при 230 мкм в пробах растворов, отобранных через определенные промежутки времени. Оказалось, что в растворах, где $\beta = 0$, скорость превращения примерно в 3,6—3,9 раза выше, чем в растворах, где $\beta = 0,5$. Сопоставим полученный результат с двумя возможными теоретическими предсказаниями. Относительное уменьшение скорости полимеризации (φ_1) в предположении о жестком закреплении винилпиридиниевых ионов можно найти, поделив уравнение (5) на (5')

$$\varphi_1 = a(1 - a + \beta) / (1 - a)(a - \beta). \quad (12)$$

Подставляя в уравнение (12) значения α и β , заданные в эксперименте, получаем $\varphi_1 \approx 1000$, т. е. скорость полимеризации на «испорченной» «матрице» должна быть в 1000 раз ниже, чем на «матрице», отитрованной только ВП.

Относительное уменьшение скорости полимеризации (φ_2) в предположении о свободной миграции винилпиридиниевых ионов вдоль молекул поликислоты и гибели активных центров на неотитрованных протонах получаем, поделив уравнение (11) на (11'):

$$\varphi_2 = \alpha^2 / (\alpha - \beta)^2. \quad (13)$$

Для заданных значений α и β $\varphi_2 = 4$, что находится в хорошем соглашении с экспериментом.

Таким образом полимеризация ВП на сильных полимерных кислотах осуществляется в соответствии со вторым из рассмотренных механизмов, что представляется более вероятным и из общих физических соображений.

Выводы

1. Методами вискозиметрии и УФ-спектроскопии изучена зависимость $v_{\text{пол}}$ ВП в водных растворах ПССК и ПЭСК от величины pH среды и, соответственно, от степени нейтрализации полимерных кислот α . Показано, что $v_{\text{пол}}$ резко возрастает при приближении α к 1.

2. На основании полученной кинетической зависимости $v_{\text{пол}}$ от α рассмотрены два возможных механизма полимеризации ВП на ПССК и ПЭСК, вытекающие из представлений либо о возможности жесткого закрепления молекул ВП на полимерной кислоте, либо о наличии у молекул ВП подвижности, достаточной для миграции вдоль цепи макромолекулярной кислоты. Показано, что экспериментально подтверждается механизм, основывающийся на втором из двух рассмотренных предположений.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
10 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, Докл. АН СССР, **161**, 1131, 1965.
2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Разводовский, Докл. АН СССР, **160**, 604, 1965.
3. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **168**, 1350, 1966.

TO THE MECHANISM OF POLYMERIZATION OF 4-VINYLPYRIDINE ON MACROMOLECULAR «MATRICES»

O. V. Kargin, M. V. Ul'yanova, V. A. Kabanov, V. A. Kargin

Summary

4-Vinylpyridine (VP) is polymerized on strong polyacids in aqueous solutions to stoichiometric acid complex of poly-4-vinylpyridinium and polyacid. At study of the kinetics of polymerization on polystyrenesulphonic acid (PSSA) and polyethylenesulphonic acid (PESA) as «matrices» it has been found that polymerization rate is sharply increased at neutralization degree (α) close to 1. In order to explain the obtained dependences two kinetic schemes have been tested. The first is based on the assumption that VP ions are fixed on the polyacid chain and thus the length of kinetic chain is determined by continuous length of succession of monomer ions on the matrix. The other based on the free motion of VP within some volume along the chain of polyacid and the length of kinetic chain is determined by probability of termination with untitrated protons of the acid. Though both schemes predict strong increase of v_p at $\alpha \rightarrow 1$ the introduction of unpolymerizable base into the system enables to modify the dependences of v_p on α resulting from the first and second schemes thus they become quite different. The experiments with «spoiled matrix» proves the validity of the second scheme.