

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) ХІІІ

1971

№ 11

УДК 541.64:542.952/.954:547.82

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-ВИНИЛПИРИДИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА МАКРОМОЛЕКУЛАХ ПОЛИФОСФАТА

*A. H. Гвоздецкий, B. O. Ким, B. I. Сметанюк,
B. A. Кабанов, [B. A. Каргин]*

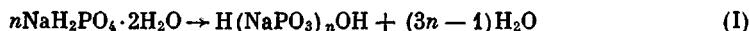
В последнее время опубликован ряд работ, посвященных полимеризации некоторых мономеров в присутствии макромолекулярных матриц [1—4]. Один из таких процессов — полимеризация 4-винилпиридина (4-ВП) на карбоцепных полианионах (полиакрилат, полиэтиленсульфат, полистиролсульфонат, полиметакрилат) [4—8].

Продукты реакции представляют собой комплексы полианионов (матриц) и образовавшихся макрокатионов. Высокая прочность этих комплексов, обусловленная кооперативным взаимодействием между противоположно заряженными компонентами, затрудняет отделение полученного полимера от исходных матриц. Чтобы преодолеть эту трудность, мы выбрали в качестве матриц легко гидролизуемые макромолекулы полифосфата (ПФ). Этот объект удобен еще и потому, что в зависимости от условий синтеза легко получить ПФ с различным заданным среднечисловым коэффициентом полимеризации. В настоящей работе изучена полимеризация 4-ВП в водных растворах в присутствии полифосфатов и некоторые свойства образующегося полимера.

Экспериментальная часть

4-Винилпирдин (4-ВП) фирмы «Lowson» (Англия) очищали путем перегонки в вакууме (т. кип. 64,5°/15 мм, n_D^{20} 1,5497). Непосредственно перед каждым опытом перегнанный мономер дополнительно переконденсировали в высоком вакууме (10^{-5} — 10^{-4} мм).

Синтез полифосфатов с заданным среднечисловым коэффициентом полимеризации P_n проводили в специально сконструированном приборе из кварцевого стекла, позволяющем в течение долгого времени (равновесие устанавливается примерно за сутки) поддерживать над расплавом фосфата постоянное давление водяных паров. Известно [9], что среднечисловой коэффициент полимеризации ПФ при получении его из дигидрофосфата по реакции



определяется температурой расплава и упругостью водяного пара над расплавом.

В нижнюю часть 1 прибора (рис. 1) заливали небольшое количество воды; на веску дигидрофосфата натрия помещали в платиновый тигель 2, который устанав-

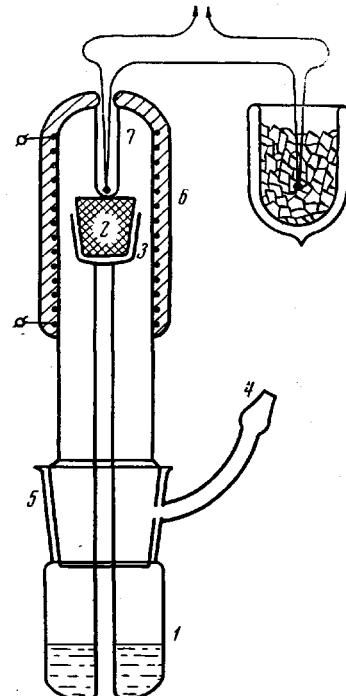


Рис. 1. Прибор для синтеза ПФ

ливали в держателе 3. Через отвод 4 прибор эвакуировали и герметизировали путем поворота шлиф-крана 5. Нижнюю часть прибора термостатировали при температуре, соответствующей требуемому равновесному давлению водяного пара над жидкостью водой. Верхняя часть прибора снабжена электрообогревом 6. В карман 7 вставляли термопару для измерения и автоматического регулирования температуры. После непрерывного нагревания в течение 24 час. шлиф 5 разъединили, и тигель с расплавом быстро помещали в массивный медный блок для закалки. После охлаждения расплава получали бесцветные прозрачные полимерные стекла.

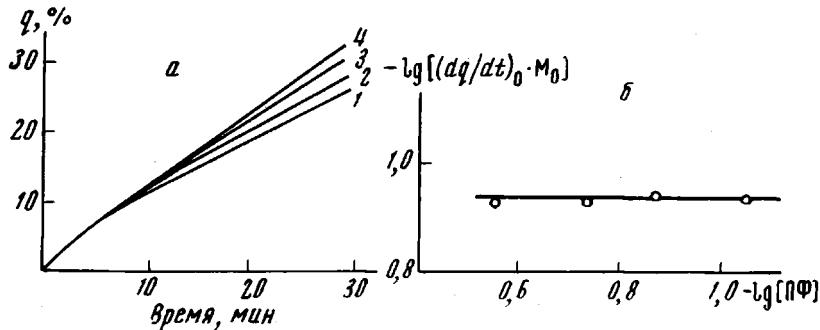


Рис. 2. Определение порядка реакции по ПФ ($P_n = 100$). Суммарная начальная концентрация мономера [4-ВП] = 0,184 моль/л; $pH_0 = 5,57$; 25°:

а — кинетические кривые для разных концентраций полифосфата: 0,093 (1); 0,140 (2); 0,186 (3); 0,280 г-экв/л (4); б — зависимость начальной скорости реакции от концентрации ПФ в логарифмических координатах

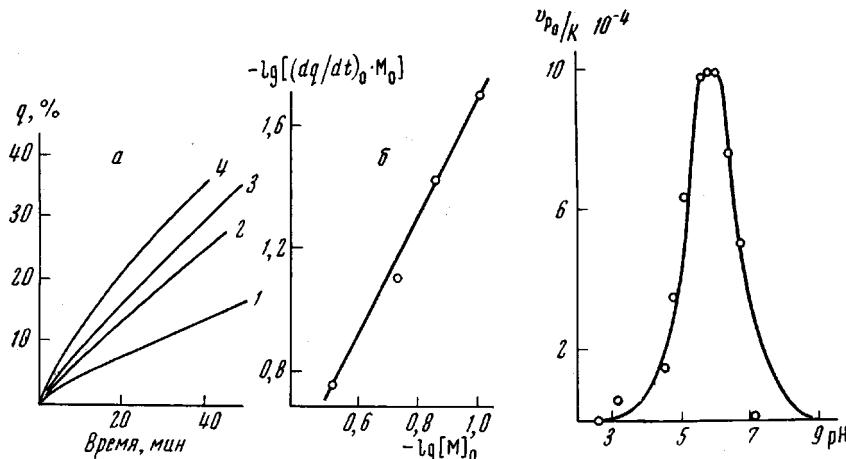


Рис. 3

Рис. 3. Определение порядка реакции по мономеру. [ПФ] = 0,184 г-экв/л, $pH_0 = 5,56$; 20° ($P_n = 100$)

а — начальная концентрация мономера 0,094 (1); 0,140 (2); 0,186 (3); 0,270 моль/л (4); б — зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера в логарифмических координатах

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации v_0 4-ВП в присутствии ПФ ($P_n = 100$) от pH-раствора. Суммарная концентрация мономера [4-ВП] = 0,172 моль/л; [ПФ] = 0,200 г-экв/л; 25°

Контроль среднечислового коэффициента полимеризации ПФ проводили определением количества концевых групп в навеске образца методом обратного потенциометрического титрования.

Для кинетических измерений использовали спектрофотометрическую методику, описанную в работе [8].

Результаты и их обсуждение

Кинетика полимеризации. Из рис. 2 видно, что начальная скорость полимеризации 4-ВП не зависит от концентрации полифосфата (нулевой порядок по полифосфату).

Далее была изучена зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера при фиксированных значениях рН и концентрации полифосфата ($\bar{P}_n = 100$). Концентрацию 4-ВП изменяли в пределах от 0,094 до 0,270 моль/л. Полученные данные приведены на рис. 3, а. Как следует из рис. 3, б, реакция полимеризации имеет второй порядок по мономеру.

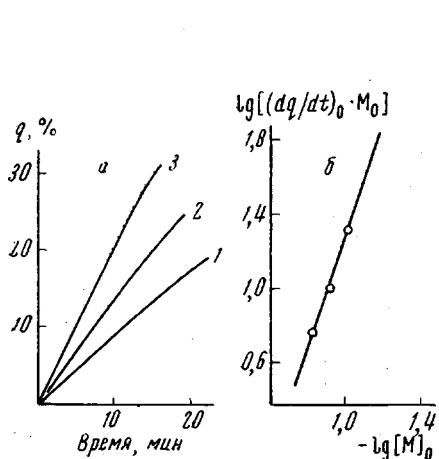


Рис. 5

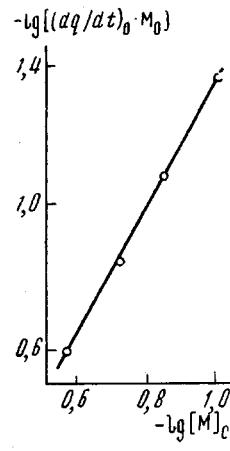


Рис. 6

Рис. 5. Полимеризация 4-ВП в присутствии мономерных фосфатных ионов. Концентрация фосфата 0,200 г-ион/л; $pH_0 = 5,56$; 25°:

а — кинетические кривые для разных начальных концентраций мономера: 0,100 (1); 0,125 (2); 0,150 моль/л (3); б — зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера в логарифмических координатах, моль/л; 25°

Рис. 6. График для определения порядка реакции полимеризации 4-ВП на укороченных матрицах. $[ПФ] = 0,192$ г-экв/л; $pH_0 = 5,56$; 25°; $\bar{P}_n = 33$

На рис. 4 представлена зависимость скорости полимеризации от рН-раствора при постоянных концентрациях мономера и полифосфата, имеющая четко выраженный экстремальный характер с максимумом при $pH = 5,6$, равном pK_a 4-ВП.

Полученные кинетические данные хорошо описываются уравнением

$$v_{p_0} = K \cdot [M]_0^2 \frac{[H^+]}{([H^+] + k_a)^2} \quad (II)$$

где v_{p_0} — начальная скорость процесса, K — постоянная величина для данных мономера и матрицы, $[M]_0$ — суммарная концентрация протонированного и непротонированного мономера в начальный момент времени, k_a — константа диссоциации протонированного мономера. $[H^+]$ — концентрация ионов водорода. Сплошной линией на рис. 4 показана кривая зависимости начальной скорости полимеризации от рН-раствора, вычисленная по этому уравнению.

«Матричный эффект» ПФ при полимеризации 4-ВП подтверждается сравнением описанных кинетических закономерностей с теми, что наблюдаются при полимеризации 4-ВП в растворах, содержащих вместо полифосфатных эквивалентное количество мономерных фосфат-ионов. На рис. 5, предstawлены кинетические кривые и график для определения порядка реакции по мономеру, который в данном случае равен 3.

Полимеризация 4-ВП на укороченных матрицах. При переходе к более коротким матрицам кинетические закономерности процесса могут изменяться. На рис. 6 в логарифмических координатах приведена зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера при

фиксированном начальном рН и при постоянной концентрации ПФ-33. В этом случае порядок реакции по мономеру оказывается 1,8, т. е. близок к наблюдаемому в присутствии ПФ-100. Таким образом для проявления матричного эффекта, обусловленного адсорбцией реагирующих молекул

мономера и растущих цепей на полимерионе, оказывается достаточно, чтобы средняя длина последнего была порядка 30 звеньев. Переход к закономерностям, характерным для полимеризации в присутствии низкомолекулярных анионов (третий порядок по мономеру), следует ожидать при еще меньших коэффициентах полимеризации матриц.

Выделение продукта полимеризации. Через некоторое время после начала полимеризации 4-ВП в присутствии ПФ выпадает осадок, который представляет собой солеобразный комплекс двух комплементарных цепочек (образовавшегося полимера и ПФ). Из ИК-спектров, приведенных на рис. 7, следует, что все звенья продукта полиреакции в этом комплексе заряжены. Аналогичные ИК-спектры в области $2000-700 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются и для продуктов, образующихся при слиянии растворов

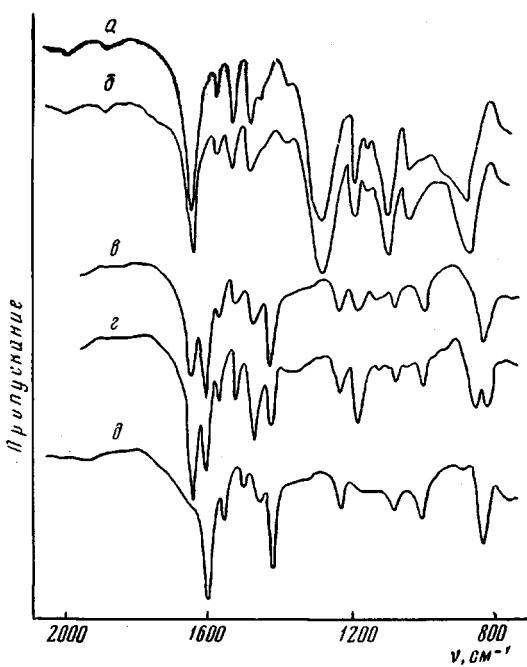


Рис. 7. ИК-спектры:
а — продукт полимеризации 4-ВП на полифосфатных матрицах; б — модельный комплекс; в — полимер, отделенный от матриц в присутствии большого количества триэтиламина; г — то же без добавления триэтиламина; д — радикальный поли-4-ВП

ров обычного «радикального» поли-4-ВП и ПФ. В ИК-спектрах обоих комплексов (рис. 7, кривые а и б) присутствует полоса поглощения при 1640 см^{-1} , характерная для заряженных пиридиниевых ядер. В случае частично заряженного полимера обычно наблюдаются две полосы поглощения: при 1640 см^{-1} и при 1600 см^{-1} . Последняя относится к непротонированным пиридиновым ядрам. Она отсутствует в ИК-спектрах обоих комплексов.

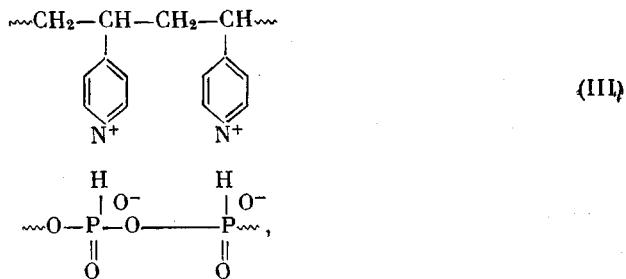
Однако рентгенографическое исследование позволяет выявить существенное различие в структурах продукта полимеризации и модельного комплекса. Полимер, вырастающий на матрице, образует с ней регулярную кристаллизующуюся полисоль (межплоскостные расстояния 4,30; 3,38 Å). Полисоль, осаждающаяся при слиянии растворов обычного «радикального» поли-4-ВП и полифосфата, равно как и сам полифосфат, аморфна.

Как указывалось выше, связи Р—O, образующие линейную цепь полифосфата, легко гидролизуются; это должно облегчить разделение полимерного солеобразного комплекса путем разрушения макромолекулы матрицы. Действительно, отделение полимера от полифосфата не представляет принципиальных трудностей. Модельный комплекс, полученный при слиянии растворов радикального поли-4-ВП ($P_n = 10\,000$) и ПФ-150, взятых в эквивалентных количествах, легко разрушается при кипячении его в течение нескольких часов в сильно разбавленной соляной кислоте (порядка 0,01 н.). После подщелачивания кислого гидролизата количественно

выпадает поли-4-ВП. Его чистота показана элементным анализом, ИК-спектр полностью тождествен ИК-спектру исходного поли-4-ВП.

Полифосфатная цепь комплекса, образующегося при полимеризации 4-ВП на полифосфате, также легко гидролизуется в аналогичных условиях. Об этом свидетельствует тот факт, что гидролизат дает желтый осадок с молибденовой жидкостью, характерный для мономерных фосфат-ионов. При действии на гидролизат раствора едкой щелочи выделяется полимер, в ИК-спектре которого присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1600 см^{-1} , характерная для незаряженных пиридиновых ядер. Однако в сильно щелочной среде выделившийся полимер быстро темнеет. Для исключения окисляющего действия воздуха все операции, связанные с проведением полимеризации, гидролизом полифосфата и выделением полимера, проводили в дальнейшем в специально сконструированном цельнопаянном стеклянном приборе. Из всех растворов удаляли растворенный воздух путем многократного вымораживания в высоком вакууме. При подщелачивании в такой системе гидролизата большим избытком аммиака получали бесцветный полимерный продукт, в ИК-спектре которого наряду с пиком при 1600 см^{-1} наблюдается полоса поглощения при 1640 см^{-1} . Однако при действии на этот продукт едкой щелочи, а также при выделении из гидролизата полимера едкой щелочью без доступа кислорода воздуха все же образуются окрашенные полимерные продукты.

Эти факты не согласуются с ранее высказанными представлениями о строении поликомплекса как непрерывной последовательности типа

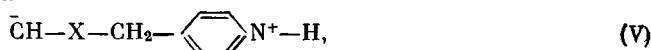


так как при аналогичной обработке модельного комплекса радикального поли-4-ВП с ПФ, как уже отмечалось, выделяется полностью депротонированный полимер-4-ВП, не содержащий заряженных пиридиниевых звеньев: в ИК-спектре отсутствует полоса поглощения при 1640 см^{-1} , а действие щелочи не вызывает окрашивания.

Хорошо известно, что при действии щелочи глубокие химические превращения, связанные с разрывом цикла и сопровождающиеся появлением окраски, претерпевают алкилированные пиридиниевые ядра. Можно предположить поэтому, что в полимере, выделяющемся в результате щелочной обработки гидролизата продукта матричной полиреакции, присутствуют фрагменты типа



обусловливающие поглощение в области 1640 см^{-1} . Один из путей появления этих фрагментов в цепи может состоять в следующем. Согласно схеме, предложенной ранее [4], иницирование полимеризации заключается в присоединении аниона X^- к молекуле протонированного мономера с образованием цвиттер-иона



который затем и ведет полимеризацию. При этом получаются соединения, содержащие концевую группу $\sim \text{CHPy}-\text{CH}_2\text{X}$, обладающую высокой алкилирующей способностью. Пока поли-4-ВП связан с полифосфатной мат-

рицей, алкилирование пиридиниевых ядер идти не может. Но в процессе выделения полимера после разрушения матрицы, при добавлении щелочи, когда возрастает рН реакционной смеси и происходит коагуляция полимера, идет алкилирование непротонированных пиридиниевых ядер. Поэтому в полимере, выделенном, как описано выше, содержатся алкилированные звенья.

Если высказанное предположение справедливо, то можно ожидать, что введение в систему при выделении полимера большого количества достаточно легко алкилирующегося третичного амина благодаря конкуренции уменьшит долю алкилированных звеньев в макромолекуле поли-4-ВП. В самом деле, оказалось, что содержание алкилированных звеньев в полимере, выделенном из гидролизата действием большого избытка триэтиламина, значительно меньше, чем в образце полимера, выделенного в параллельном опыте без добавления триэтиламина (рис. 7, кривые *в* и *г*). Полученный при этом продукт лишь слабо окрашивается при длительном кипячении даже при значениях рН-среды порядка 12*.

Для изучения свойств полимера, образовавшегося на матрицах, нецелесообразно пытаться выделить его действием щелочных агентов, поскольку вторичные процессы, происходящие при этом, приводят к изменению строения полимера. Поэтому для дальнейших исследований продукт матричной полимеризации выделяли в виде трудно растворимых в воде полифосфатных, перхлоратных или пикратных комплексных солей. Для получения перхлоратного комплекса из реакционной смеси после полимеризации осаждали метанолом полифосфатный комплекс и избыток ПФ. Осадок многократно промывали метанолом для удаления мономера, затем водой для удаления избытка полифосфата. Остаток подвергали гидролизу в кислом водном растворе. К гидролизату добавляли полуторакратный избыток хлорной кислоты; выпадающий перхлорат полимера несколько раз промывали водой, подкисленной HClO_4 , для удаления неорганических солей (проба с молибденовой жидкостью на отсутствие фосфат-ионов). Осадок промывали несколько раз спиртом и сушили в вакууме. Спрессованный в виде таблеток продукт исследовали рентгенографически. Полученный перхлоратный комплекс обладает ярко выраженной кристалличностью (межплоскостные расстояния 5,06; 4,31; 3,78; 3,38 Å). Приготовленный аналогичным образом перхлорат обычного радикального поли-4-ВП аморфен. Кристалличность перхлоратного комплекса выражена более четко, чем кристалличность комплекса с ПФ.

Длительное кипячение на воздухе гидролизата перед выделением перхлоратного комплекса приводит к получению некристаллизующегося перхлората, вероятно, из-за нарушения регулярности полимера.

Оцененный нами по данным гель-хроматографии среднечисловой коэффициент полимеризации образующегося полимера составляет величину порядка 20.

Отсутствие в исследуемых образцах низкомолекулярных органических примесей доказано методом гель-хроматографии **. При исследовании использовали цилиндрическую стеклянную колонку диаметром 12 мм и длиной 500 мм, наполненную набухшим гидрофильтральным гелем «Sephadex G-15», через которую непрерывно прокачивали с постоянной скоростью (100 мл/час) 0,1 н. раствор бромистого калия, подкисленный соляной кислотой до $\text{pH} = 3$. Раствор после прохождения колонки поступал непосред-

* После того, как были закончены описанные выше эксперименты [10] и настоящая статья была сдана в печать, появились данные ЯМР [11], согласно которым продукт матричной полимеризации до щелочной обработки представляет собой не поли-4-ВП, а изомерный ему поликатион регулярного строения: поли-1,4-пиридиний-диизопропилен (ионен), содержащий фрагменты (IV). Кинетика и механизм полиреакции с учетом этого обстоятельства, а также пути появления в продуктах щелочной обработки нормальных 4-ВП звеньев подробно рассмотрены в работе [12].

** Авторы выражают благодарность М. А. Мартыновой, принимавшей участие в данной части работы.

ственно в кварцевую проточную кювету длиной 10 мм и объемом 0,5 мл, помещенную в измерительное окно двухлучевого спектрофотометра CF-4DR фирмы «Optica Milano». Поглощение света раствором, проходящим через кювету, непрерывно регистрировали на диаграммной ленте. Через специальный узел ввода пробы вводили в колонку 0,05—0,15 мл 0,1%-ного раствора исследуемого вещества.

На рис. 8 представлены гель-хроматограммы перхлората поли-4-ВП (кривая *a*), чистого мономера (кривая *b*) и специально приготовленных

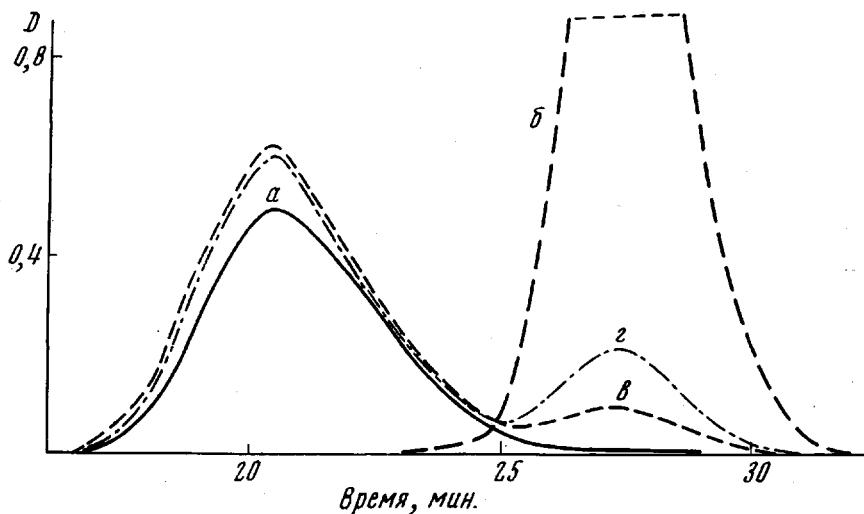


Рис. 8. Гель-хроматограммы:

а — перхлорат полимера, образовавшийся при матричной полимеризации; *б* — мономерный 4-ВП; *в* — искусственно приготовленный перхлоратный комплекс, содержащий примесь 1% мономера; *г* — то же, 3% мономера; *D* — оптическая плотность при $\lambda = 260 \text{ мкм}$

смесей перхлората полимера с мономером, содержание которого составляло 1 (кривая *в*) и 3% (кривая *г*). Видно, что исследуемый перхлоратный комплекс не содержит заметных количеств низкомолекулярных органических веществ.

Таким образом, полимеризация 4-ВП на полианионах полифосфата приводит к образованию регулярных цепей. Продукт реакции представляется собой упорядоченный комплекс, построенный из химически и структурно комплементарных полианиона и поликатиона.

Выводы

- Изучена кинетика полимеризации 4-винилпиридина в водных растворах в присутствии макромолекул полифосфатов разной длины.
- Показано, что непосредственно в ходе полимеризации образуется упорядоченный кристаллизующийся комплекс, построенный из химически и структурно комплементарных полимерных цепей.
- Путем гидролиза матриц из полифосфатного комплекса выделен продукт матричной полимеризации, образующий с хлорной кислотой трудно растворимую в воде, хорошо кристаллизующую комплексную соль.
- В щелочной среде продукт матричной полимеризации неустойчив и претерпевает вторичные превращения, приводящие к изменению строения и нарушению регулярности макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kämmerer, A. Jung, Makromolek. Chem., **101**, 284, 1967.
2. В. В. Власов, Л. Г. Токарева, Д. Я. Ивашин, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Докл. АН СССР, **161**, 857, 1965.
3. M. Imoto, K. Takemoto, K. Oshima, Makromolek. Chem., **104**, 244, 1967.
4. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Т. И. Патрикесева, О. В. Каргина, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 129.
5. В. А. Каргина, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, Докл. АН СССР, **161**, 1131, 1965.
6. О. В. Каргина, М. В. Ульянова, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 340, 1967.
7. О. В. Каргина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Брюссель, 1967.
8. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A10**, 925, 1968.
9. Э. Тило, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 73.
10. А. Н. Гвоздецкий, Диссертация, 1969.
11. J. C. Salamon, B. Snider, W. L. Fitch, Polymer Preprints, **2**, 625, 1970.
12. В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., **A13**, 348, 1971.

POLYMERIZATION OF 4-VINYLPYRIDINE IN AQUEOUS SOLUTIONS ON POLYPHOSPHATE MACROMOLECULES

*A. N. Gvozdetskii, V. O. Kim, V. I. Smetanyuk,
V. A. Kabanov, V. A. Kargin*

Summary

Owing to the stability of polymer complexes formed by polymerization of 4-vinylpyridine (4-VP) in aqueous solutions in the presence of carbochain polyanions, it is difficult to separate the polymer obtained from initial matrices. The stability of these complexes is due to cooperative interaction of oppositely charged polymer chains. The kinetics of polymerization of 4-VP in aqueous solutions on polyphosphate polyanions whose chains are easily broken by hydrolysis have been studied, as well as some properties of the polymer formed. Polymerization of 4-VP in aqueous polyphosphate solutions is a matrix process. Polymerization yields an ordered salt-like complex, the polymer obtained is also regular. Alkaline agents change the polymer structure.
