

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

## СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 8

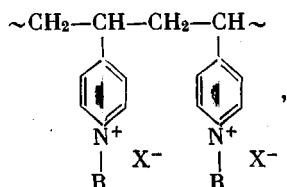
УДК 541.64:547.84

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-ВИНИЛПИРИДИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ КИСЛОТ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ

О. В. Каргина, Л. А. Мишустина, В. И. Свергун,  
Г. М. Луковкин, В. П. Евдаков,  
В. А. Кабанов

Показано, что спонтанная полимеризация 4-винилпиродина (ВП) в водных растворах ( $[ВП]=1$  моль/л) в присутствии низкомолекулярных и полимерных кислот может протекать по трем направлениям с образованием полипродуктов различного строения: ионена (при  $pH > 1,1$ ), поливинилпиродина (при  $pH < 0,4$ ) и их сополимера ( $0,4 < pH < 1,1$ ). Направление полимеризации определяется кислотностью реакционной среды; полимеризация ВП с образованием ионена протекает по ступенчатому цвиттерионному механизму, реакция с образованием ПВП — по цепному цвиттерионному механизму. Установлено, что в образовании полимеров трех различных структур принимают участие одни и те же промежуточные активные центры — цвиттер-ионы. Изменение механизма полимеризации ВП с увеличением кислотности среды объясняется ассоциацией мономера. При этом цвиттер-ион не претерпевает обрыва на протоне, и полимеризация протекает по цепному механизму. Ассоциирование мономера можно вызвать при более высоких значениях  $pH$  путем добавления в полимеризационную среду неполимеризующейся низкомолекулярной соли, например  $Na_2SO_4$ .

Открытие спонтанной полимеризации четвертичных солей 4-винилпиродина (ВП) в органических средах [1] положило начало серии детальных исследований ее механизмов. На основании ряда косвенных данных Каргин и др. [2—4] постулировали, а в дальнейшем это было подтверждено прямыми экспериментами [5, 6], что такие процессы протекают по цепному цвиттер-ионному механизму. Есть основания считать, что по аналогичному механизму происходит и спонтанная полимеризация четвертичных солей ВП в концентрированных водных растворах [3, 7—9]. Во всех случаях продуктами реакции оказываются исчерпывающие N-алкилированные ПВП (I) общей формулы

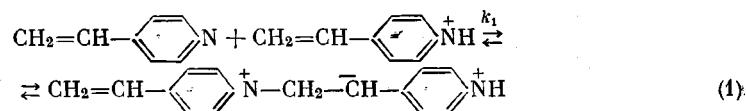


где  $\text{R}=\text{Alk}$  (I),  $\text{H}$  (II).

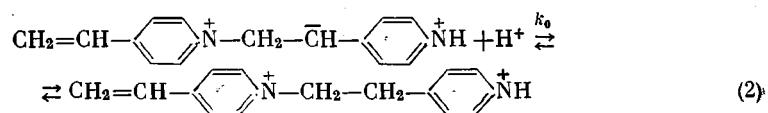
Вскоре было показано [3, 9—13], что в водных и органических растворах, содержащих протонированный ВП ( $\text{VPI}^+$ ), также наблюдается спонтанная полиреакция с участием катионов  $\text{VPI}^+$ . Поскольку двойная связь в  $\text{VPI}^+$ , как и в катионе четвертичной соли, характеризуется значительной электрофильностью, представлялось вполне естественным принять, что и в этой полиреакции активными промежуточными частицами

являются цвиттер-ионы. Однако безусловное распространение справедливого для четвертичных солей цепного цвиттер-ионного механизма, который должен вести к структуре II, на процессы, протекающие с участием  $\text{BPN}^+$ , оказалось ошибочным [5, 14]. Более того, недавно показано методом ЯМР [5, 6], что спонтанная полимеризация ВП в присутствии низкомолекулярных кислот и матричная полимеризация ВП в присутствии поликислот в условиях, приведенных в работах [9, 11–13] (водные растворы концентрации не более 0,2 моль/л, pH 5, 6), ведет не к структуре II, как полагали ранее, а к его изомеру — поли-1,4-пиридинийдиэтилену

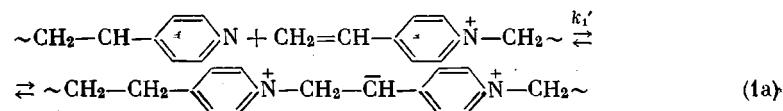
(ионену)  $-\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4-\right]_n-$  (III), который является продуктом не цепной, а ступенчатой цвиттер-ионной полиреакции. Результаты наших исследований, проведенных вскоре после первых публикаций Саламона и др. [15], подтвердили в этой части правильность выводов американских авторов. В соответствии с их схемой рост макромолекул ионена начинается взаимодействием молекул непротонированного ВП с ионами  $\text{BPN}^+$  по схеме



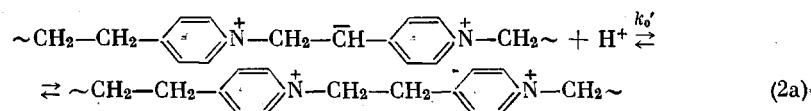
Образовавшийся цвиттер-ион присоединяет протон, превращаясь в валентнонасыщенный димер



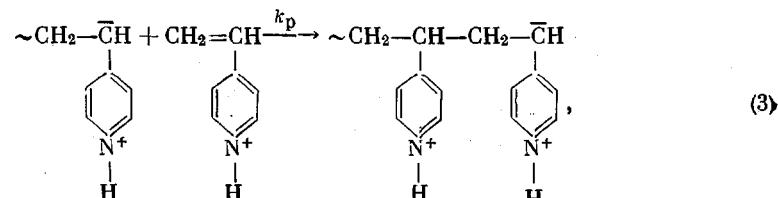
и т. д. Высокомолекулярные ионены образуются в результате последовательности элементарных актов типа (1) и (2), т. е. путем атак концевых активированных двойных связей концевыми пиридиновыми ядрами соответствующих  $n$ -меров ( $n \geq 1$ )



и протонирования получающихся цвиттер-ионов



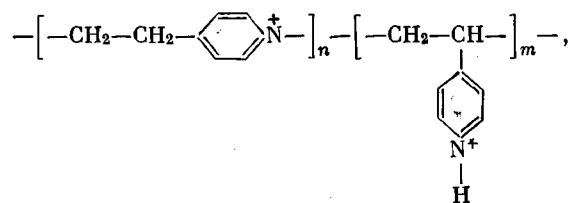
Стадии (1) и (1a) являются лимитирующими. Стадии (2) и (2a) ведут к гибели цвиттер-иона. Они предупреждают развитие цепной реакции присоединения активированных катионов  $\text{BPN}^+$  к цвиттер-иону по схеме



тической, как уже отмечалось, для полимеризации четвертичных солей ВП и ошибочно принятой [3] в качестве доминирующей для полимеризации протонированного ВП в условиях матричного процесса [9, 11]. Следует подчеркнуть, однако, что, как показал кинетический анализ, проведенный в работе [15], указанные различия между принятым ранее и истинным механизмом не вносят каких-либо принципиальных поправок в интерпретацию основных причин «матричного эффекта», предложенную в [12].

Американские исследователи, основываясь на весьма высоком сродстве отрицательно заряженного атома углерода в цвиллер-ионе к протону, вообще исключают возможность осуществления элементарных актов (3) в случае полиреакции с участием  $\text{VPI}^+$  [16]. Это утверждение, видимо, следует рассматривать как другую ошибочную крайность. В определенных условиях вероятность цепного цвиллер-ионного роста макромолекул по реакции (1), по-видимому, может оказаться достаточно высокой и даже доминирующей. Она определяется соотношением скоростей реакций (3) и (2), т. е. отношением  $k_p / k_o [\text{H}^+]$ . Не исключено, что это отношение сильно зависит от условий проведения процесса и может изменяться в весьма широких пределах. Исходя из этих соображений, в [15, 17–21] при общем рассмотрении механизма полимеризации с участием протонированного ВП учитывается и возможность осуществления элементарного акта (3).

Понятно, что при  $k_p [\text{VPI}^+] \approx k_o [\text{H}^+]$  следует ожидать образования сополимера, содержащего звенья поли-4-винилпиридиния ( $\text{PVPI}^+$ ) и ионена



а при переводе реакционной системы из условий, когда  $k_p [\text{VPI}^+] \ll k_o [\text{H}^+]$ , в условия, при которых  $k_p [\text{VPI}^+] \gg k_o [\text{H}^+]$ , следует ожидать обращения структуры ионена в  $\text{PVPI}^+$ . Экспериментальное обнаружение всех трех структур и фактов их обращения можно было бы рассматривать как подтверждение только что высказанных соображений. Этому и посвящена данная работа. Строение продуктов полиреакций ВП в водных растворах низкомолекулярных и полимерных кислот изучали методом ПМР высокого разрешения, широко варьируя концентрации реагентов и условия проведения полиреакций.

### Экспериментальная часть

ВП очищали двукратной перегонкой в вакууме; отбирали фракцию с т. кип. 64,5–65°/15 tor;  $n_D^{20}$  1,5497. Непосредственно перед каждым опытом перегнанный ВП переконденсировали в высоком вакууме.

В реакциях использовали серную и соляную кислоты марки х.ч. *n*-Толуолсульфокислоту (ТСК) перекристаллизовывали из водного раствора пропусканием газообразного  $\text{HCl}$ .

Полиакриловую кислоту (ПАК) получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты (АК) в 50%-ном растворе в диоксане в присутствии перекиси бензоила при 70°.

Поливинилфосфоновую кислоту (ПВФК) получали радикальной полимеризацией дихлорангидрида винилфосфоновой кислоты с последующим его гидролизом.

Полистиролсульфокислоту (ПССК) получали полимеризацией стиролсульфоната натрия в 70%-ном водном растворе в присутствии  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  при 70° в течение 48 час.

Полифосфат натрия с мол. весом 50 000 был нам любезно предоставлен А. Н. Гвоздецким.

Полимеры, полученные в присутствии низкомолекулярных кислот, выделяли осаждением в ацетон.

Образующиеся при полимеризации ВП на поликислотах комплексы полиоснование — поликислота отделяли декантацией, многократно промывали метанолом и сушили в вакууме.

Спектры ПМР получали на приборе XL-100 («Вариан») при комнатной температуре. Образцы растворяли либо в концентрированной (80–90%)  $D_2SO_4$ , либо в  $D_2O$ . Химические сдвиги измеряли относительно трет.бутанола как внутреннего стандарта и приводили к  $\delta$ -шкале относительно тетраметилсилана (ТМС) \*. Получены следующие значения  $\delta$  для ПВП в  $D_2SO_4$ :  $\delta_{CH_2}=1,6\text{--}2,6$ ;  $\delta_{H_p}=7,4$ ;  $\delta_{H_a}=8,4$  м.д.; для ионена:  $\delta_{C-CH_2}=3,8$ ;  $\delta_{N-CH_2}=5,0$ ;  $\delta_{H_p}=8,1$  и  $\delta_{H_a}=8,8$  м.д.

Для турбидиметрического титрования использовали турбидиметр модели ФЭТ. Кривые турбидиметрического титрования снимали для гомополимеров ионена и ПВП, их механической смеси валового состава 1 : 4 и сополимера, полученного при полимеризации ВП в присутствии  $H_2SO_4$  при pH 0,8 (по данным ПМР состав сополимера ПВП : ионен = 4 : 1). Растворитель 10%-ный водный раствор  $H_2SO_4$ , осадитель — смесь метанола и ацетона (7 : 3). Концентрация титруемых растворов 0,005%.

### Результаты и их обсуждение

Изучение поведения ВП в водных растворах низкомолекулярных кислот в широком интервале кислотности среды показало, что ВП спонтанно полимеризуется во всем исследованном диапазоне концентраций кислот, начиная с pH, близких к р<sub>K<sub>a</sub></sub> ВП (5,6) и вплоть до растворов

Таблица 1

#### Строение продуктов полимеризации ВП в присутствии низкомолекулярных кислот в водных растворах

(Продолжительность полимеризации 5 дней, температура комнатная,  
[ВП] = 1 моль/л)

Кислота	Концентрация кислоты, моль/л	pH	Выход, %	Звенья ионена в полипродукте, %	Звенья $PVN^+$ в полипродукте, %	$\bar{P}_n$ *
TCK	0,55	5,7	80	100	0	15—20
	1,32	1,1	35	100	0	—
	1,59	0,6	25	100	0	—
	1,75	0,45	25	~55	~45	—
	2,42	0,3	15	0	100	—
	2,64	0,15	15	0	100	—
$H_2SO_4$	0,37	5,30	—	100	0	10—15
	0,8	1,1	20	100	0	—
	0,94	0,8	25	35	65	—
	1,12	0,6	25	10—15	85—90	—
	1,30	0,5	40	0	100	—
	1,50	0,2	50	0	100	—
HCl	—	5,6	90	100	0	—
	1,25	0,8	25—30	50	50	—
	1,36	0,5	40	30	70	—
	1,47	0,3	70	0	100	—
	1,81	0,1	45	0	100	—

\*  $\bar{P}_n$  определена методом ПМР по концевым винильным группам.

ВП в 20 н.  $H_2SO_4$ . Полимеризацию проводили в присутствии  $H_2SO_4$ , HCl и TCK. В зависимости от концентрации низкомолекулярной кислоты и соответственно от pH реакционной среды полимеризация ВП приводит к получению полипродуктов различной структуры: ионена, ПВН<sup>+</sup> и продукта, в составе которого обнаруживаются как звенья ионена, так и звенья ПВН<sup>+</sup> (рис. 1, табл. 1). Полимеризация ВП в интервале pH

\* Авторы выражают благодарность С. С. Берестовой за снятие ПМР-спектров.

5–1,1 приводит к образованию полипродукта со структурой ионена III. Если полимеризацию проводить в очень кислых средах (при  $\text{pH} < 0,4$ –0,3), то единственным продуктом реакции является высокомолекулярный ПВП (характеристическая вязкость ПВП, полученного в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при  $\text{pH} 0,5$ , составляет 15 дл/г и растет с понижением  $\text{pH}$ ). В промежуточной области кислотности среды были выделены полимеры смешанной структуры, причем соотношение структурных форм зависит от  $\text{pH}$  реак-

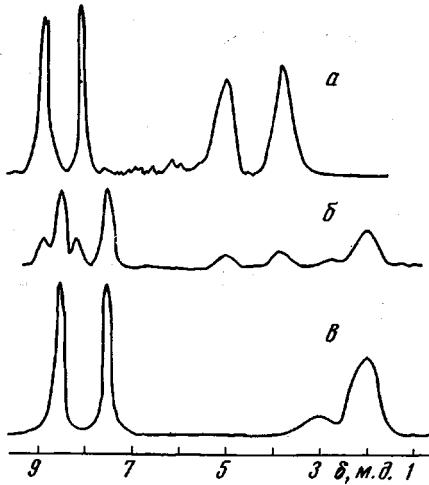


Рис. 1. ПМР-спектры ионена (а), сополимера ионена и ПВП (б) и ПВП (в)

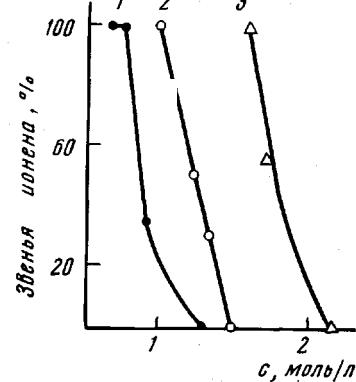


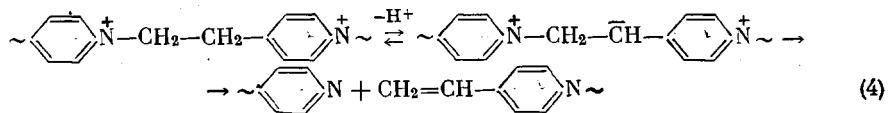
Рис. 2. Зависимость строения продуктов полимеризации ВП от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1),  $\text{HCl}$  (2) и ТСК (3)

ционной среды. Интересно отметить, что переход от одной структуры к другой осуществляется достаточно резко, т. е. происходит в относительно узком интервале концентраций кислот и соответственно в достаточно узком интервале  $\text{pH}$  среды; для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$  переход происходит в интервале  $\text{pH} 1,2$ –0,5 и 1,0–0,3 соответственно, а для ТСК этот интервал оказался еще более узким – 0,6–0,3 (рис. 2).

Чтобы объяснить тот факт, что полимеризация ВП в водных растворах низкомолекулярных кислот между граничными значениями  $\text{pH}$  приводит к образованию продукта, в котором обнаруживаются оба типа звеньев (рис. 1, спектр б), необходимо было прежде всего выяснить, является ли этот продукт сополимером или смесью двух гомополимеров, получающихся независимыми путями. Для выяснения этого вопроса было проведено турбидиметрическое титрование растворов гомополимеров ионена и ПВП, их механической смеси и продукта полимеризации ВП в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в промежуточной области  $\text{pH}$  (рис. 3).

Результаты титрования приводят к заключению о том, что исследуемый полипродукт представляет собой сополимер, содержащий обе структурные формы. Однако в данной системе можно предположить образование не только статистического, но и привитого сополимера. В самом деле, если в системе протекают два независимых параллельных процесса, приводящих к образованию смеси двух гомополимеров, то далее может произойти прививка ионена на ПВП в результате взаимодействия протонированного цикла ПВП с концевой двойной связью ионена. Действительно, полимеризация ВП в  $\text{HCl}$  при  $\text{pH} 1,3$ –1,5 в присутствии ПВП, полученного радикальной полимеризацией, приводит к выделению не смеси двух гомополимеров, а привитого сополимера. Для установления структуры сополимера, образующегося при полимеризации ВП в переходной области, изучали результат щелочной обработки этого полипродукта и мо-

дельного привитого сополимера. Известно [21], что при действии щелочи на ионен происходит его разложение по реакции Гофмана



В случае привитого сополимера это должно приводить к полному разрушению ионена и выделению чистого ПВП. В том случае, если щелочью

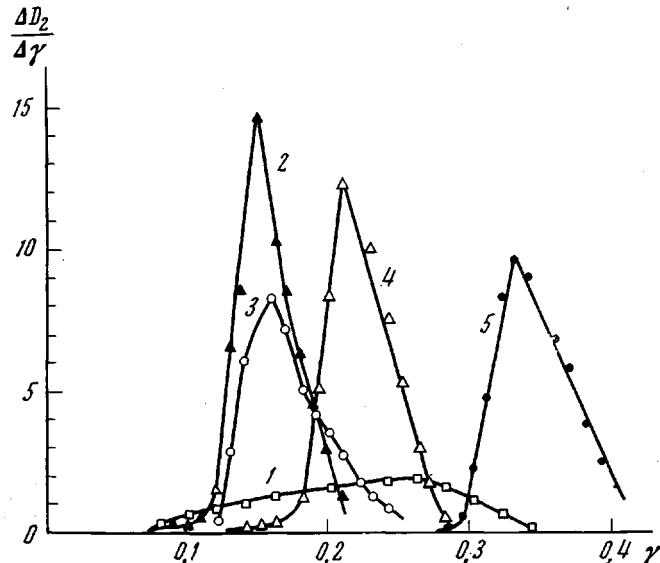


Рис. 3. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования ионена (1); ПВП (2) и их механической смеси (1:4) (3); сополимера, полученного при полимеризации ВП в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $\text{pH} 0,8$  (4), и сополимера, полученного полимеризацией ВП при  $\text{pH} 1,3$  в присутствии ПВП (5) ( $\gamma$  – объемная доля осадителя)

обрабатывать статистический сополимер, в состав которого входит определенный процент изолированных единичных звеньев ионена, заключенных между звеньями ПВП, эти звенья не должны подвергаться щелочному разложению.

Обработке щелочью подвергали продукты полимеризации ВП в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  состава: 20% ионена и 80% ПВП, 80% ионена и 20% ПВП (по данным ПМР), а также модельный привитой сополимер состава 60% ионена и 40% ПВП. Было обнаружено, что четырехкратная щелочная обработка водных растворов сополимеров добавлением раствора конц.  $\text{KOH}$  приводит к полному разрушению ионена в модельном привитом сополимере, в то время как в реакционном сополимере того же валового состава остается 5–7% звеньев ионена (рис. 4), и состав оставшегося продукта при дальнейшей щелочной обработке остается неизменным.

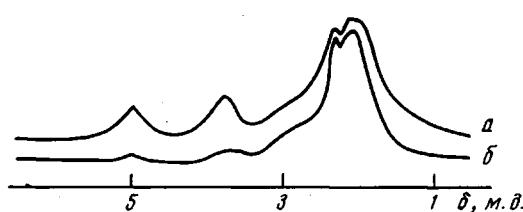


Рис. 4. ПМР-спектры продукта полимеризации ВП в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $\text{pH} 1,2$  до (а) и после щелочной обработки (б)

обработка водных растворов сополимеров добавлением раствора конц.  $\text{KOH}$  приводит к полному разрушению ионена в модельном привитом сополимере, в то время как в реакционном сополимере того же валового состава остается 5–7% звеньев ионена (рис. 4), и состав оставшегося продукта при дальнейшей щелочной обработке остается неизменным.

Таким образом, в изученной системе оказалось возможным получение всех трех предполагаемых структур продуктов полимеризации ВП. При этом обращение полиреакции в сторону образования каждого из продуктов достигается изменением кислотности среды.

Рассмотрим возможные пути протекания полимеризации ВП в зависимости от pH реакционной среды. В областях pH, лежащих вблизи  $pK_a$  ВП (5,6), где сосуществуют протонированные и непротонированные молекулы ВП, рост ионена происходит в результате ступенчатого цвиттерионного процесса совокупностью элементарных актов (1)–(2). Однако

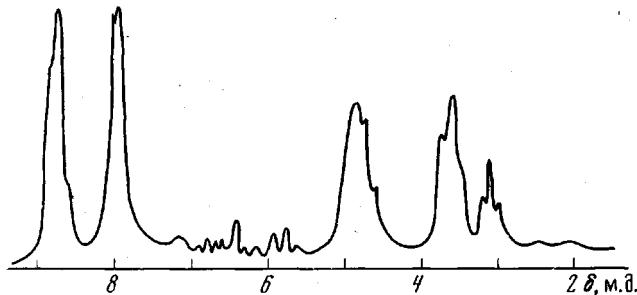
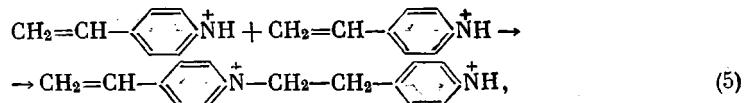
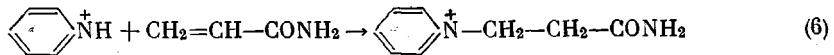


Рис. 5. ПМР-спектры продукта взаимодействия ионена с АК при pH 1,3

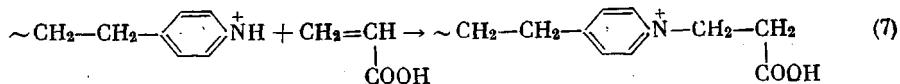
область pH, где протекает полимеризация с образованием ионена, не ограничивается величинами pH, близкими к 5,6, а распространяется вплоть до pH 1,2 для  $H_2SO_4$  и до pH 0,6 для ТСК, т. е. в область настолько кислых сред, где концентрация непротонированного ВП, являющегося необходимым компонентом реакции ступенчатой полимеризации, ничтожно мала: это должно было привести к невозможности протекания реакции (1). Вопреки представлениям авторов работы [16] о поведении ВП в таких кислых средах, ВП полимеризуется с образованием ионена и при столь **низких** значениях pH. В качестве возможного пути образования ионена в этой области pH мы предполагаем протекание реакции между двумя протонированными молекулами ВП



аналогичной известной реакции присоединения солей пиридина к  $\alpha$ -ненасыщенным карбонильным соединениям (например, к акриламиду [22])



Это предположение окажется правомерным в том случае, если на примере какой-либо модельной реакции будет показано, что ВП или ионен в сильнокислых водных растворах способен вступать в подобного рода взаимодействия. Действительно, было обнаружено, что при pH 1,3 между ионеном и АК протекает реакция, приводящая к образованию продукта, содержащего в своем составе АК, присоединенную к азоту концевого пиридиниевого цикла



Подобное заключение о строении выделенного полимера мы сделали на основании спектра ПМР этого продукта (рис. 5). В спектре присутствует сигнал с  $\delta=3,0$ , который можно отнести к метиленовым протонам,

связанным с карбоксилом. Если химический сдвиг привести к значениям химического сдвига по шкале  $\tau$  относительно ТМС, то для сигнала со значением  $\delta=3,0$  м. д. получим значение  $\tau=7,0$  [23], что согласуется с литературными данными относительно  $\tau$  для данных метиленовых протонов в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  [24]. В области  $\text{pH}<0,4-0,3$  полимеризация ВП приводит к образованию исключительно ПВПН $^+$ . Авторы работ [5, 16] высказали предположение о том, что в концентрированных растворах сильных кислот ВП полимеризуется по катионному

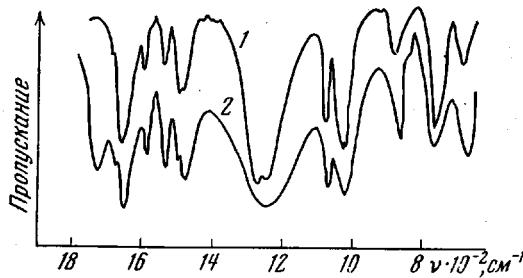


Рис. 6

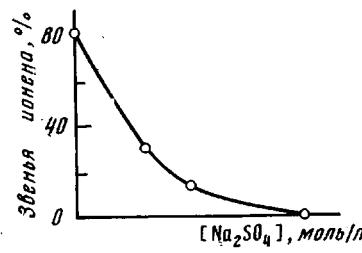


Рис. 7

Рис. 6. ИК-спектры ПВПМС, полученного спонтанной полимеризацией ВПМС (1), и продукта сополимеризации ВПМС с АК в водном растворе в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в условиях, исключающих спонтанную полимеризацию ВПМС (2)

Рис. 7. Зависимость строения продукта полимеризации ВП в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $\text{pH} 1,0$  от концентрации вводимой в реакционную систему  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

механизму. С этим трудно согласиться, так как в этом случае активным центром полимеризации должен быть бикатион типа  $\sim\text{CH}_2-\overset{+}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+-\text{H}$ , образование которого из-за сильной поляризации двойной связи протонированного ВП крайне мало вероятно.

Цепная полиреакция, идущая с образованием ПВП, может инициироваться либо радикальными активными центрами, либо активными центрами цвиттер-ионной природы подобно тому, как это происходит в случае солей ВП с галоидными алкилами (схема (3)). Экспериментальная проверка возможности радикального течения процесса путем введения в реакционную систему сильных ингибиторов радикальной полимеризации оказалась в данном случае затруднительной, так как используемые обычно водорастворимые ингибиторы неустойчивы в сильнощелочных средах. Поэтому для выяснения механизма процесса было исследовано поведение ВП в сополимеризации с АК. Введение АК в раствор ВП ( $\text{pH} 0,4$ ) в отсутствие инициатора радикальной полимеризации не приводит к образованию сополимера. Присутствие в ИК-спектрах продуктов этой реакции слабого пика поглощения в области 1710  $\text{см}^{-1}$  (недиссоциированной карбоксильной группы) свидетельствует о том, что АК обнаруживается в выделенном продукте. Однако анализ спектров ПМР этого полимера приводит к заключению о том, что звенья АК не входят в состав основной цепи, а присоединяются двойной связью к азоту по схеме (7). В то же время соль ВП с диметилсульфатом (ВПМС) сополимеризуется с АК по радикальному пути в условиях, исключающих спонтанную цвиттер-ионную полимеризацию ВПМС. Наличие полосы при 1710  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах ПВПМС и сополимера ВП с ВПМС свидетельствует о присутствии АК в продукте сополимеризации (рис. 6). Поскольку активности протонированного ВПН $^+$  и алкилированного диметилсульфатом ВП в реакциях полимеризации должны быть близки, можно предполагать, что если бы спонтанная полимеризация ВПН $^+$  в сильнощелочных средах протекала по радикальному механизму, то АК вступала бы в реакцию

сополимеризации подобно тому, как это наблюдается для соли ВПМС. Несспособность ВПН<sup>+</sup> в подобных условиях сополимеризоваться с АК свидетельствует в пользу цвиттер-ионного механизма процесса. К подобному заключению приводят и описанное выше доказательство статистической природы сополимера, образующегося при полимеризации ВПН<sup>+</sup> в водных растворах низкомолекулярных кислот при pH 1,2–0,4. Сочетание звеньев обоих типов в пределах одной и той же цепи подтверждает высказанное ранее предположение [15] о том, что оба процесса (образование ПВПН<sup>+</sup> и ионена) имеют цвиттер-ионную природу, а направление реакции в сто-

Таблица 2

Зависимость строения продуктов полимеризации ВП в водных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от концентрации Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(Продолжительность полимеризации 5 дней, температура комнатная, [ВП]=1 моль/л)

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , моль/л	Концентрация кислоты, моль/л	pH	Выход, %	Звенья ионена в полипродукте, %	Звенья ПВП в полипродукте, %
0	0,75	1,0	20	80	20
0,5	0,94	1,0	40	25–30	70–75
1,0	1,03	1,0	55	10–15	85–90
2,0	1,16	1,0	—	0	100
0	0,94	0,8	25	35	65
0,5	1,18	0,8	25	5–8	92–95
1,0	1,31	0,8	35	5	95
2,0	1,5	0,8	60	0	100

рону образования того и другого продукта зависит от соотношения скоростей гибели первоначально образовавшегося цвиттер-иона на H<sup>+</sup> и присоединения следующей молекулы ВПН<sup>+</sup>. При продвижении в область высоких pH практически все цвиттер-ионы претерпевают обрыв на протоне, при pH<0,4–0,3, наоборот, как это ни парадоксально, создаются благоприятные условия для цвиттер-ионного роста цепи. Объяснить эту закономерность можно, лишь предположив ассоциацию мономера в сильно-кислых водных растворах, при которой гидрофобные винильные группы обращены внутрь ассоциатов [3, 7].

Цвиттер-ион, возникший внутри такого ассоциата, оказывается изолированным от протонов среды и не претерпевает обрыва. Возможность полимеризации ВП по цвиттер-ионному механизму осуществляется только при наличии относительно стабильных с достаточностью большим временем жизни ассоциатов. Такие ассоциаты ВПН<sup>+</sup> в сильнощелочной среде, вероятно, образуются благодаря микровысаливанию гидрофобного мономера из раствора при достаточно высокой концентрации низкомолекулярных анионов и достаточно низкой растворимости гидрофобного соединения.

Если в реакционную систему с промежуточными значениями pH, где, вероятно, ассоциаты малы по размерам и соответственно имеют относительно малое время жизни, добавить неполимеризующуюся низкомолекулярную соль, увеличив тем самым ионную силу раствора, то можно также произвести своеобразное высаливание гидрофобного мономера в более стабильные ассоциаты и тем самым сдвинуть ход полимеризации в сторону образования макромолекул ПВП (табл. 2, рис. 7). Так, добавление в реакционную систему H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – ВП – H<sub>2</sub>O (pH 1) двух молей Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> позволяет выделить в качестве полипродукта исключительно ПВП, тогда как без введения соли, проводя полимеризацию ВП в этих условиях, получен сополимер, содержащий только 20% звеньев ПВП и 80% звеньев ионена. Таким образом, проведенные исследования полимеризации ВП в присутствии низкомолекулярных кислот в водных растворах в широком интервале pH позволяют рассматривать как цепную, так

и ступенчатую цвиттер-ионную полимеризацию ВП с единой точки зрения: направление процесса в сторону образования ионена или ПВП определяется судьбой цвиттер-иона в реакционной среде.

Исследование полимеризации ВП в водных растворах полимерных кислот (ПАК, ПВФК, ПССК) привело к заключению о том, что в области рН, близкой к 5,6, образуется только ионен. Полимеризация ВП в сильно-кислых средах изучалась только для ПССК, так как в растворах слабых поликислот невозможно достичнуть достаточно низких значений рН без добавления сильной низкомолекулярной кислоты. В водном растворе ПССК удается провести полимеризацию ВП при рН 0,45 ( $[VП]=0,2$  моль/л). Продукт имеет строение ПВП. При рН 1,1 на ПССК образуется ионен. Следовательно, в растворах сильной поликислоты (ПССК), где оказалось возможным пройти тот же интервал рН растворов, что и для сильных низкомолекулярных кислот, была обнаружена аналогичная закономерность: в зависимости от условий проведения реакции оказывается возможным получить либо продукт цепной цвиттер-ионной полимеризации, либо продукт ступенчатой цвиттер-ионной полиреакции. Следует отметить, что в растворах ПССК ионен также образуется не только в областях рН, близких к 5,6, но и значительно более кислых растворах. На степень полимеризации ионена в растворах поликислот при рН 5,6 оказывает влияние природа цепи полимерной кислоты: повышение гидрофобности цепи приводит к некоторому увеличению степени полимеризации.

Поликислота	ПВФК	ПАК	ПССК
$P_n$	10	15—20	20

При этом степень полимеризации ионена, образующегося в растворе низкомолекулярной кислоты, оказывается несколько ниже, чем в растворах соответствующей полимерной кислоты.

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

Поступила в редакцию  
8 I 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Развадовский, Докл. АН СССР, 160, 604, 1965.
2. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 1873, 1968.
3. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, О. В. Каргина, Т. И. Патрикеева, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C16, 1079, 1967.
4. В. А. Кабанов, Pure Appl. Chem., 15, 391, 1967.
5. J. C. Salamone, B. Snider, W. L. Fitch, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1493, 1971.
6. J. C. Salamone, B. Snider, W. L. Fitch, Macromolecules, 3, 707, 1970.
7. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 168, 1350, 1966.
8. Т. И. Патрикеева, В. А. Кабанов, Т. Е. Нечаева, М. И. Мустафаев, Высокомолек. соед., A9, 332, 1967.
9. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикеева, О. В. Каргина, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C23, 357, 1968.
10. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, Докл. АН СССР, 161, 1131, 1965.
11. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 925, 1968.
12. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., B10, 79, 1968.
13. А. Н. Гвоздецкий, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., B11, 397, 1969.
14. J. C. Salamone, B. Snider, W. L. Fitch, E. J. Ellis, P. L. Dolakia, International symposium on macromolecular chemistry, Boston, v. 2, 1971, p. 1177.
15. В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., A13, 343, 1971.
16. J. C. Salamone, E. J. Ellis, S. C. Israel, Polymer Preprints, 13, 276, 1972.
17. J. Mielke, H. Ringsdorf, Makromolek. Chem., 142, 319, 1971.
18. H. Ringsdorf, J. Mielke, J. Polymer Sci., B9, 11, 1971.
19. H. Ringsdorf, J. Mielke, J. Polymer Sci., C31, 107, 1970.
20. J. Mielke, H. Ringsdorf, International symposium on macromolecular chemistry, Helsinki, v. 1, 1972, p. 217.
21. J. Mielke, H. Ringsdorf, Makromolek. Chem., 153, 307, 1972.
22. С. И. Суминов, А. Н. Кост, Успехи химии, 38, 1948, 1969.
23. R. J. Abraham, W. A. Thomas, J. Chem. Soc., 1964, 3439.
24. J. Jamashita, K. Ito, F. Nakatita, Makromolek. Chem., 127, 292, 1969.