

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 2

УДК 541.64:547.82

МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Т. И. Шмелева, В. А. Кабанов

Винилпиридиневые соли на основе 4-, 2- и 2-метил-5-винилпиридинов с различными алкилирующими агентами спонтанно полимеризуются в водных растворах с высокими скоростями, если концентрация мономерных солей достаточно велика (3 моль/л и выше). Активные центры этой полимеризации имеют не радикальную, а анионную (цвиттер-ионную) природу, поскольку не наблюдается сополимеризация с акриловой кислотой, а структура мономера исключает катионное инициирование. Реакция не ингибируется ионами Cu^{2+} и ингибируется CO_2 . В случае разбавленных растворов винилпиридиневых солей (менее 1 моль/л) спонтанная полимеризация вообще не происходит, однако ее можно вызвать добавлением в реакционную смесь свободного пиридина или винилпиридина. Изучение цвиттер-ионной полимеризации четвертичных солей винилпиридинов приводит к выводу об исключительно важной кинетической роли ионных ассоциатов, образующихся в достаточно концентрированных водных растворах.

Ранее было показано [1–6], что четвертичные соли 4-, 2- и 2-метил-5-винилпиридинов с различными алкилирующими агентами спонтанно полимеризуются в концентрированных водных растворах при комнатной температуре с образованием водорастворимых высокомолекулярных продуктов.

В предлагаемой статье представлены результаты кинетического исследования полимеризации 1-метил-4-винилпиридинийметилсульфата (МВПС) в водных растворах в присутствии различных добавок с целью выяснения специфики развития цепей в условиях, когда ассоциаты заряженных частиц играют исключительно важную роль.

К раствору, содержащему 20 мл диметилсульфата (ДМС), в 250 мл сухого метилэтокетона (МЭК) в токе аргона по каплям добавляли 20 мл 4-винилпиридина (4-ВП) при -20° . Через 2 часа реакционную смесь помещали в холодильник и оставляли на 16–18 час. при 0 – 5° . Затем отфильтровывали белые, блестящие, пластичные кристаллы винилпиридиневой соли. Соль многократно промывали абсолютным серным эфиром и сушили 24 часа в вакууме при комнатной температуре. Получали 37 г (87%) соли с т. пл. 70 – 71° после перекристаллизации из абсолютного этанола. Все реактивы непосредственно перед синтезом дважды перегоняли при пониженном давлении и отбирали узкие фракции: 4-ВП (фирмы «Lawson» Англия) с т. кип. $64,5$ /15 тор, n_D^{20} 1,5499; ДМС (фирмы «Apolda» ГДР) с т. кип. 70 /10 тор, n_D^{20} 1,3871. Растворители очищали и абсолютизировали по описанным в литературе методикам. Для кинетических измерений использовали дилатометрический метод. Вязкость растворов полимеров определяли при $25 \pm 0,02^\circ$ в 0,05 н. растворе бромистого калия в модифицированном вискозиметре Уббелоде. pH измеряли с помощью pH-метра ЛПМ-60 М.

Детальное изучение кинетики полимеризации целого ряда четвертичных солей общей формулы RN^+PyX^- , где $R=CH_3$ или C_2H_5 , $X^-=Br^-$, $CH_3SO_4^-$, $CH_3C_6H_4SO_3^-$, а $N^+Py=$ 2-винил, 4-винил или 2-метил-5-винилпиридиний, позволило получить сумму общих закономерностей, которые сводятся к следующему: 1) резкая концентрационная зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса (рис. 1); 2) экстремальный характер темпера-

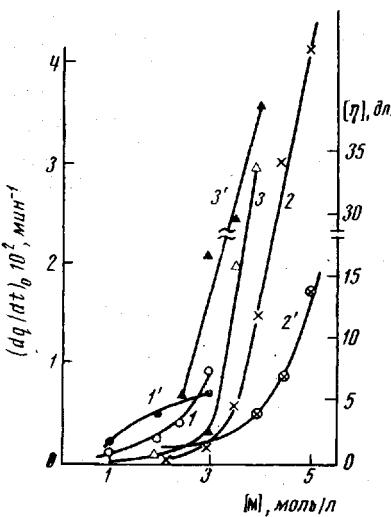


Рис. 1

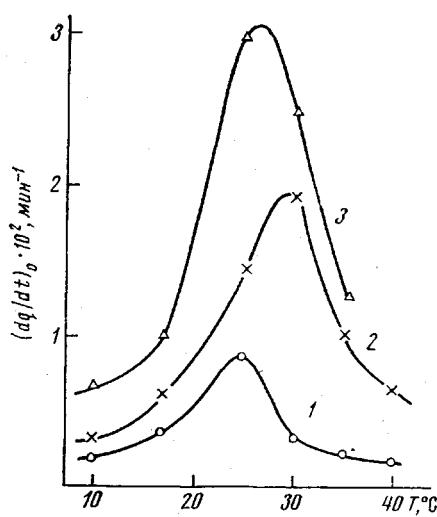


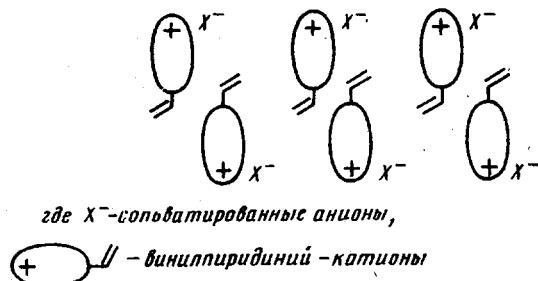
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации при 25° (1–3) и $[\eta]$ образующихся полимеров (1'–3') от концентрации 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (1, 1'); 1-метил-2-винилпиридинийметилсульфата (2, 2') и МВПС (3, 3')

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от температуры для 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (1); 1-метил-2-винилпиридинийметилсульфата (2) и МВПС (3) при их концентрациях 3 (1), 4 (2) и 3,5 моль/л (3)

турной зависимости скорости реакции при фиксированной концентрации мономера (рис. 2); 3) реакция не ингибируется ионами Cu^{2+} , а в качестве сильного ингибитора выступает CO_2 .

Как мы уже сообщали [1–6], вся совокупность экспериментальных данных находит объяснение только в том случае, если принять, что концентрированные водные растворы винилпиридиниевых солей представляют совокупность ионных ассоциатов типа



При таком расположении частиц в агрегате винильные группы образуют «прослойки», стабилизированные гидрофобным взаимодействием. При концентрациях мономера 3–5 молей на каждый ион, присутствующий в растворе, приходится всего 6–8 молекул воды, которая, по всей видимости, связана с низкомолекулярным анионом. Система, по существу, аналогична расплавам кристаллогидратов, в которых, в ряде случаев, обнаружена упорядоченность, близкая к упорядоченности в твердых кристаллах. Всякое нарушение «порядка» в реакционной системе (повышение температуры, разбавление) приводит к снижению вероятности прорастания цепей внутри ассоциатов, что и находит свое выражение в уменьшении скорости полимеризации и в симбатном снижении молекулярного веса (рис. 1, 2). Нами

получено экспериментальное подтверждение образованию ассоциатов при измерении вязкостей растворов модельных соединений 1,4-диметилпиридинийметилсульфата и 1-метил-4-этилпиридинийметилсульфата в 0,05 н. растворе KBr (рис. 3). Как следует из рис. 3, изменение угла наклона наблюдается в области концентраций 3 моль/л, т. е. при тех же концентрациях соли, при которых в полимеризующихся системах обнаружены высокие скорости полимеризации. Кроме того, в случае 1,2-диметил-5-винилпи-

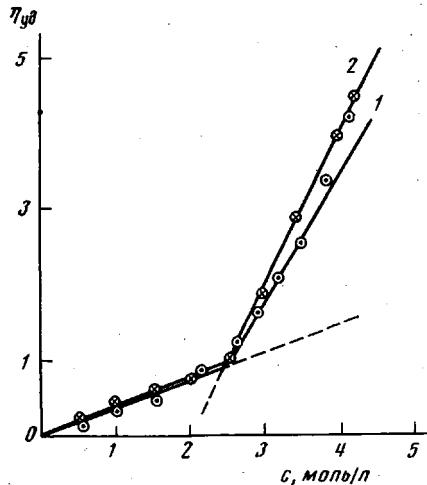


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость удельной вязкости от концентрации с 1,4-диметилпиридинийметилсульфата (1) и 1-метил-4-этилпиридинийметилсульфата (2) при 25°

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации пиридина при $[MVPSC] = 0,48$ моль/л; pH 3,4 и 25°

Рис. 5. Кинетика полимеризации 3,5 моль/л MVPSC в присутствии 0 (1) и 0,04 моль/л пиридина (2) и 0,2 моль/л 4-ВП (3)

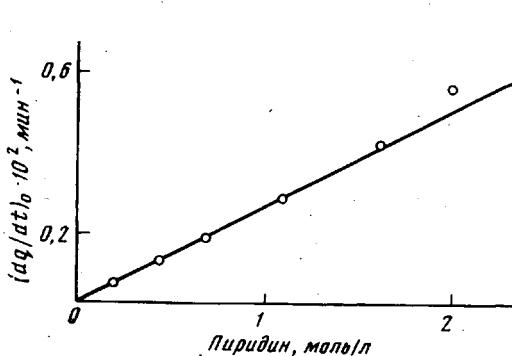


Рис. 4

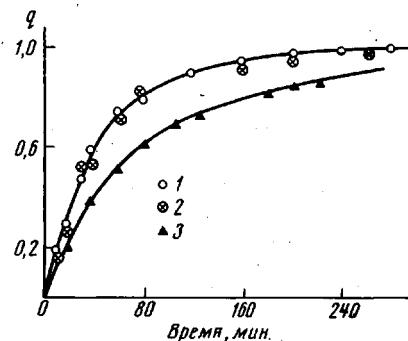
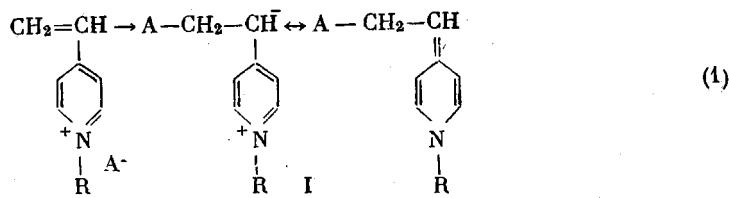


Рис. 5

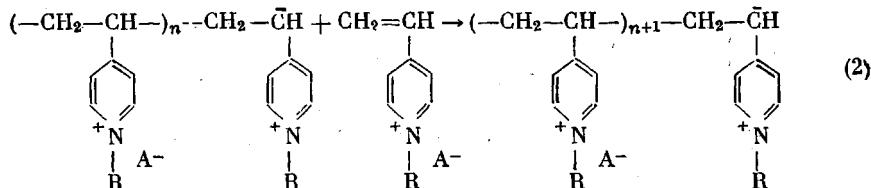
ридинийметилсульфата было показано [7], что вязкости растворов мономерной соли в присутствии сильного ингибитора (1%-ного раствора $NaHCO_3$) аномально высоки при тех же условиях, в которых наблюдаются высокие скорости полимеризации. Аналогичные результаты получены Рингсдорфом и др. при измерении вязкостей и поверхностного натяжения модельного соединения — 4-этилпиридинийперхлората [8].

При постановке исследования процесса полимеризации винилпиридиневых солей в водных растворах мы предполагали согласно данным, полученным для спонтанной полимеризации четвертичных солей 4-винилпиридиния [9, 10] в органических растворителях, что реакция инициируется присоединением аниона А к активированной по отношению к нуклеофильным реагентам двойной связи кватернизованного винилпиридиния

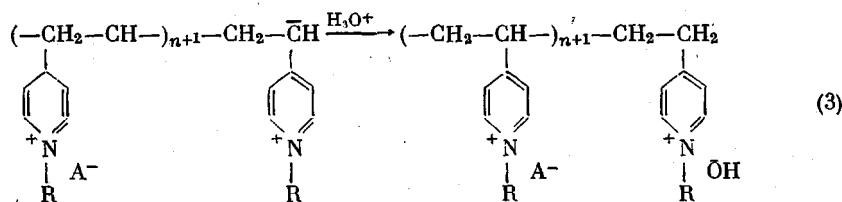


где R — алкильная группа.

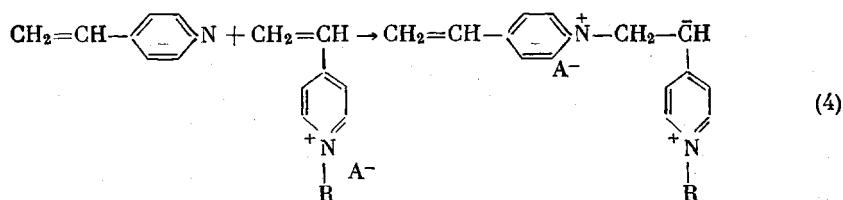
Далее образующийся цвиттер-ион I начинает реакцию роста цепи, присоединяя винилпиридиневые катионы по схеме



Обрыв растущей макромолекулы может происходить путем присоединения протона по схеме



Некоторое время тому назад, Саламон и др. [11] показали, что исходные цвиттер-ионы в реакционной системе могут образоваться и в результате присоединения к 4-винилпиридинию незаряженных молекул нуклеофильных агентов — пиридина или винилпиридина по схеме



Для выяснения такой возможности инициирования спонтанной полимеризации винилпиридиневых солей в водных растворах мы изучили кинетику спонтанной полимеризации МВПС в области больших и относительно малых концентраций мономера в присутствии добавок пиридина и 4-ВП. Поскольку реакция весьма чувствительна к изменению pH системы, мы провели серию кинетических опытов при фиксированном pH 3,4, создаваемом добавлением HCl.

На рис. 4 и 5 представлена кинетика полимеризации МВПС в присутствии пиридина для концентраций мономера 0,43 и 3,5 моль/л. При концентрации мономера 0,43 моль/л в соответствии с данными, полученными нами ранее [3], самопроизвольной полимеризации вообще не наблюдается. Однако в этих условиях ее можно вызвать добавлением в реакционную смесь некоторого количества пиридина. На рис. 5 представлена зависимость начальной скорости полимеризации МВПС (0,43 моль/л) от концентрации добавленного пиридина *. Видно, что эта зависимость линейна и экстраполируется в начало координат. Таким образом, в области концентраций

* Аналогичную зависимость получили Рингсдорф и др. [8] для инициирования 4-винилпиридинийперхлората в воде.

мономера, недостаточных для осуществления спонтанной полимеризации в водной среде, инициирование может происходить путем присоединения незаряженного нуклеофилы по схеме (3), предложенной Саламоном и др. [9]. Иначе обстоит дело в растворах высоких концентраций. Как видно из рис. 5, добавление пиридина к 3,5 M раствору тщательно промытого и перекристаллизованного из абсолютного этилового спирта МВПС не влияет на скорость спонтанной полимеризации. Очевидно, в этих условиях инициирование обусловлено присоединением неполностью гидратированных противоионов к двойной связи мономерных катионов по схеме (1), принятой нами ранее [2, 5]. Действительно, если принять в последнем случае схему инициирования (3), то для объяснения наблюдаемой скорости процесса потребовалось бы сделать невероятное допущение о присутствии в 3,5 M водном растворе предварительно перекристаллизованного МВПС в качестве примеси свыше 0,04 M винилпиридина, ибо как видно из рис. 6, добавление в систему 0,04 M пиридина не влияет на скорость процесса. Более того, значительная концентрация свободного 4-ВП в реакционной системе (0,2 M) приводит даже к некоторому снижению скорости полимеризации за счет возрастания pH среды до 4,0. Мало вероятен также и механизм радикального инициирования и роста цепей в концентрированных растворах МВПС, так как реакция не ингибируется ионами Cu^{2+} и ингибируется CO_2 . Кроме того, МВПС не образует сополимеров с акриловой кислотой (АК) в спонтанной полимеризации, проводимой в присутствии сульфата меди. Из рис. 6 видно, что спектр полимера, полученного в среде АК и сульфата меди, совершенно идентичен ИК-спектру чистого ПМВПС.

Поскольку совокупность экспериментальных данных заставила нас принять анионный механизм полимеризации винилпиридиневых солей

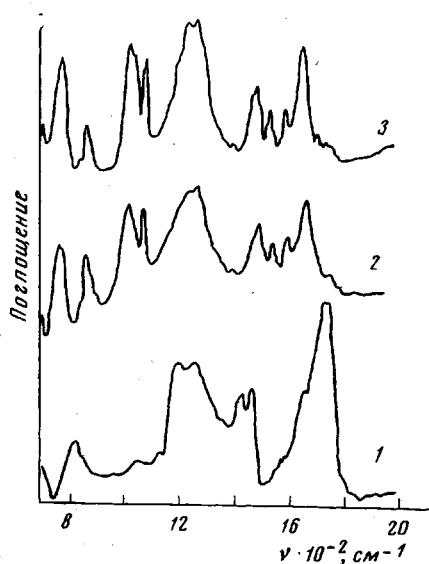


Рис. 6. ИК-спектры ПАК (1); ПМВПС (2) и полимера, полученного в среде АК и Cu_2SO_4 (3)

левой части кривой 1 этого рисунка, с возрастанием концентрации HCl (снижение pH; pH 3,5 M водного раствора соли равно 3,4) скорость полимеризации падает, а при pH < 1 полимеризации вообще не происходит. Замедление реакции полимеризации в среде HCl следует отнести лишь за счет возрастания концентрации протонов в реакционной системе, приводящих к гибели активных центров согласно схеме (3). Влияние аниона Cl^- ,

в концентрированных водных растворах, разумно предположить, что увеличение в системе концентрации водородных ионов должно приводить к возрастанию вероятности гибели активных центров в результате присоединения к ним протонов (схема (3)). При этом, конечно, следует иметь в виду, что сама возможность анионного роста обусловлена тем, что активный центр в гидрофобной сердцевине ассоциата защищен от протонов внешней ионной оболочкой, так что столкновение протона с активным центром явление относительно редкое. Действительно, при растворении МВПС в концентрированной соляной кислоте спонтанная полимеризация соли не происходит. При уменьшении содержания HCl в реакционной системе полимеризация имеет место, но с гораздо меньшими скоростями, чем в отсутствие HCl. На рис. 7 представлена зависимость начальной скорости полимеризации МВПС от pH среды. Как видно из

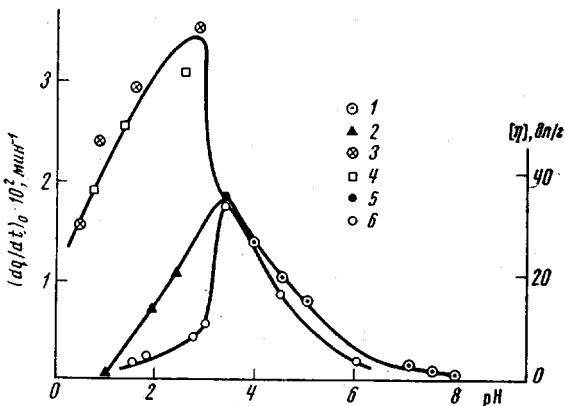
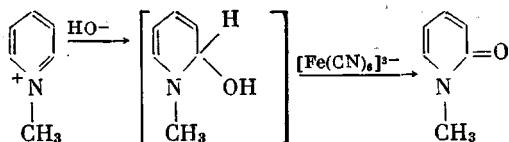


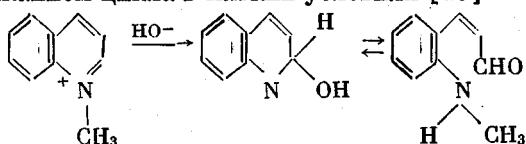
Рис. 7. Зависимость начальной скорости полимеризации МВПС (1-5) и $[\eta]$ (6) от pH среды, создаваемой добавлением NaOH (1); HCl (2); H_2SO_4 (3), *n*-толуолсульфокислоты (4) и без добавок (5) при $[MVPС] = 3,5 \text{ моль/л}$ и 25°C .

по-видимому, исключается, поскольку полимеризация в 0,1 н. растворе NaCl происходит практически с той же скоростью, что и в воде.

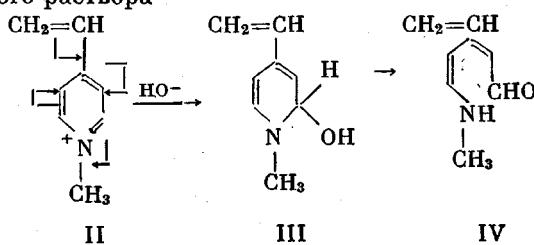
Однако замедление полимеризации наблюдается и при повышении pH раствора (правая ветвь рис. 7) при подщелачивании NaOH. По всей вероятности, уменьшение скорости связано с частичным разрушением мономерных единиц вследствие гидролитического расщепления пиридинового цикла при действии щелочи. Из данных [12] известно, что ионы алкилпиридиния обладают способностью переходить в ковалентные псевдоформы. Хотя при подщелачивании раствора метилпиридиниевой соли щелочная реакция и электропроводность сохраняются, но если раствор окислить феррицианидом, образуется α -пиридон, указывающий на существование некоторого количества псевдооснования в равновесии с четвертичной солью.



В случае винилпиридиниевой соли вероятность таких превращений увеличивается благодаря сильному смещению электронов α -положения ядра за счет сопряжения с винильной группой. Эта система, по существу, сходна с солями N-алкилхинолиния, для которых описаны таутомерные превращения с размыканием цикла в мягких условиях [13].



Для МВПС можно представить подобный ряд превращений при подщелачивании водного раствора



Такая превращенная форма мономера IV, попадая в ассоциат, неизбежно приводит к нарушениям, препятствующим развитию кинетической цепи. Поэтому скорость реакции резко падает с ростом pH реакционной системы, сопровождаясь одновременным снижением молекулярного веса (рис. 7). Необходимо отметить, что наряду с замедлением полимеризации МВПС в области $\text{pH} > 3$ наблюдается появление желто-зеленой окраски, интенсивность которой увеличивается с ростом pH.

Кроме того, мы отмечали понижение pH реакционной системы в конце процесса на одну-две единицы, свидетельствующее о расходовании ионов OH.

Таким образом, скорость полимеризации довольно сильно зависит от pH среды и только в узком интервале pH, близком к pH раствора соли в воде, мы наблюдаем высокие скорости полимеризации. В предложенную кинетическую схему не укладываются данные, полученные при проведении полимеризации МВПС в среде серной и *n*-толуолсульфокислот. Даже в растворе конц. H_2SO_4 , МВПС спонтанно полимеризуется с образованием высокомолекулярного продукта.

Как видно из рис. 7, в среде указанных кислот мы наблюдали неожиданно более высокие скорости полимеризации, чем при тех же pH в среде HCl и даже выше, чем для чистой соли в воде, а молекулярные веса при этом непрерывно падают.

По всей вероятности, причина ускорения полимеризации винилпиридиниевой соли в этих условиях связана с физической природой концентрированных растворов мономера, в частности, с их структурными особенностями. Характер этого явления, по-видимому, тот же самый, что мы наблюдаем при полимеризации МВПС в присутствии другой четвертичной соли 4-ВП и метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты. Как видно из рис. 8, скорость полимеризации смешанных солей выше скоростей, наблюдавшихся для полимеризации индивидуальных солей. Вероятно, когда образуются ассоциаты смешанного типа, в них создается дополнительная подвижность, необходимая для быстрого роста макромолекул в условиях «упорядоченных» агрегатов мономерных единиц. Наибольший эффект достигается при малых добавках второго компонента.

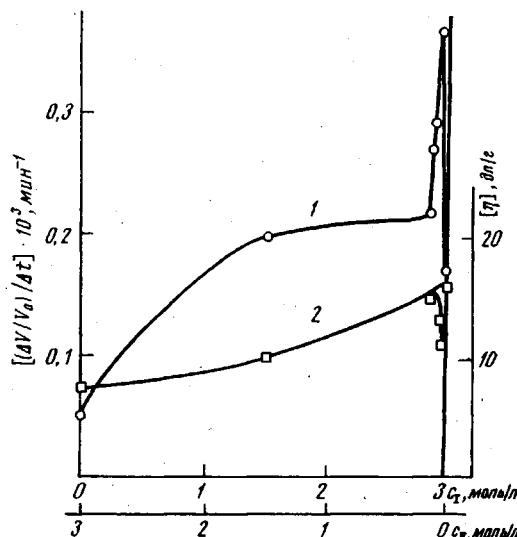


Рис. 8. Зависимость начальной скорости полимеризации МВПС (1) и $[\eta]$ продукта от концентрации МВПС (c_1) и 1-метил-4-винилпиридиний-*n*-толуолсульфоната (c_{11}) в реакционной смеси при 25° , $(\Delta V/V_0)/\Delta t$ – изменение объема раствора за время Δt

создания определенной концентрации мономера (3 моль/л и выше) в растворе, но и благодаря агрегации на макромолекулах полиакриловой кислоты, введенной в разбавленный водный раствор МВПС. Если введение добавок ПАК к концентрированным растворам МВПС приводит к снижению скорости полимеризации (аналогично действию HCl), то в случае присутствия ее в разбавленных растворах МВПС, т. е. там, где концентрация мономера недостаточна для осуществления спонтанной полимеризации

(0,43 моль/л), мы также наблюдаем реакцию. Таким образом, обнаружен эффект, аналогичный осуществлению «матричной» полимеризации разбавленных растворов 4-ВП на полимерных кислотах [4, 14].

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

Поступила в редакцию
4 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикееева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 168, 1350, 1966.
2. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Т. И. Патрикееева, J. Polymer Sci., C16, 1079, 1967.
3. Т. И. Патрикееева, Т. Е. Нечаева, М. И. Мустафаев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 332, 1967.
4. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикееева, О. В. Каргина, J. Polymer Sci., C23, 357, 1968.
5. В. А. Кабанов, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 25.
6. И. А. Плакунова, Л. Б. Зубакова, Т. И. Патрикееева, В. А. Кабанов, В. В. Коршак, Л. Б. Даванков, Сб. Ионный обмен и иониты, «Наука», 1970, стр. 13.
7. Т. И. Патрикееева, Диссертация, 1967.
8. J. Milke, H. Ringsdorf, Makromolek. Chem., 153, 307, 1972.
9. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Развадовский, Докл. АН СССР, 160, 604, 1965.
10. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 1618, 1968.
11. J. C. Salamone, E. J. Ellins, S. C. Israel, Polymer Preprints, 13, 276, 1972.
12. A. Hantzsch, M. Kalb, Ber., 32, 3109, 1899.
13. A. Kaufmann, P. Strüber, Ber. 44, 680, 1911.
14. В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., A13, 348, 1971.