

УДК 541.64:547.82

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ

1,2-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИННИЙМЕТИЛСУЛЬФАТА

*В. Р. Георгиева, О. Б. Хачатурян, В. П. Зубов,
В. А. Кабанов*

Исследовано состояние ионогенных групп в 1,2-диметил-5-винилпиритдинийметилсульфате (ВП) и ПВП методом электропроводности. Кондуктометрические измерения позволили выяснить, в каком состоянии находятся ионогенные группы мономера и радикала в реакционных условиях. Предложена кинетическая схема для описания свободно-радикальной полимеризации ВП в различных средах, учитывающая поликомпонентность системы. Выведены уравнения для описания гомо- и сополимеризации ВП, показывающие, что экспериментально определяемые кинетические параметры являются эффективными величинами, зависящими от степени диссоциации мономера и радикала, а также от элементарных констант, относящихся к диссоциированным и недиссоциированным формам. Показано, что, варьируя взаимодействие иона и противоиона под влиянием природы растворителя и ионной силы раствора, можно эффективно управлять кинетическими параметрами радикальной полимеризации ионизующихся мономеров.

Ранее было показано, что диэлектрическая постоянная растворителя и ионная сила раствора существенно влияют на кинетические параметры радикальной гомо- и сополимеризации 1,2-диметил-5-винилпиритдинийметилсульфата (ВП) [1–3]. Было сделано предположение о том, что обнаруженные эффекты обусловлены изменением состояния (степени диссоциации) ионогенных групп в мономере и растущем макрорадикале ВП. В данной работе для подтверждения сделанных предположений было исследовано состояние ионогенных групп ВП и ПВП независимым от кинетических измерений методом электропроводности. Эти данные должны позволить также получить количественную информацию о реакционной способности мономера и радикала ВП в различных формах.

Синтез и очистку ВП проводили по методу, описанному в [4]. ПВП получали радикальной полимеризацией ВП в метаноле, инициированной термическим распадом ДАК при 50°. Полимер осаждали из метанольного раствора в ацетон.

Состояние ионогенных групп в ВП и ПВП определяли методом электропроводности. Электрическое сопротивление растворов измеряли с помощью моста переменного тока Р-568 при частоте 3100 гц. Ячейку с платиновыми электродами термостатировали с точностью до ±0,2°. По данным электрического сопротивления определяли эквивалентную электропроводность растворов. Все результаты измерений вычисляли с поправкой на электропроводность растворителя.

Результаты кондуктометрических исследований растворов ВП представлены на рис 1–4. Как следует из экспериментальных данных, в интервале изученных концентраций в воде и 50%-ном водном метаноле соблюдается прямолинейная зависимость между эквивалентной электропроводностью ВП и корнем квадратным из концентрации с. Это дало основание предположить, что электропроводность изучаемого мономера подчиняется уравнению Дебая – Онзагера

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty}) \sqrt{c},$$

где c — концентрация, A , B — константы ($A=82,4/(eT)^{3/2}\eta$ и $B=8,20 \cdot 10^5/(eT)^{3/2}$, e — диэлектрическая постоянная среды, η — вязкость среды, T — температура). Предельные эквивалентные электропроводности λ_∞ соли были найдены экстраполяцией к нулевой концентрации. Значения λ_∞ приведены в табл. 1.

Полученные данные убедительно показывают, что ВП в воде и водно-метанольной смеси (1:1) является сильным электролитом. В 80%-ном водном и абсолютном метаноле прямолинейная зависимость между λ и \sqrt{c}

Таблица 1

Значения λ_∞ ВП в различных растворителях

Растворитель	λ_∞ , см ² ·ом ⁻¹ $\cdot 2 \cdot \text{экв}^{-1}$		Растворитель	λ_∞ , см ² ·ом ⁻¹ $\cdot 2 \cdot \text{экв}^{-1}$	
	23°	50°		23°	50°
CH ₃ OH	83,7	125	CH ₃ OH:H ₂ O =	47,5	101
CH ₃ OH:H ₂ O = = 4:1	58,1	109	H ₂ O = 1:1	92,5	138

Таблица 2

Константы диссоциации ВП

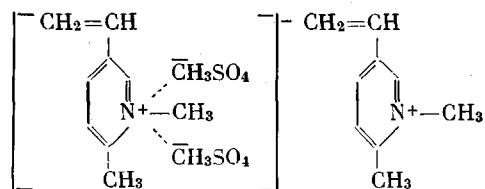
Растворитель	K , моль·л ⁻¹	
	23°	50°
CH ₃ OH	0,084	0,159
CH ₃ OH:H ₂ O = = 4:1	0,185	0,324

не соблюдается. Это можно объяснить малой степенью диссоциации ВП в связи с уменьшением полярности растворителя. Действительно, расчет показал, что зависимость между эквивалентной электропроводностью и концентрацией хорошо описывается уравнением для слабых электролитов

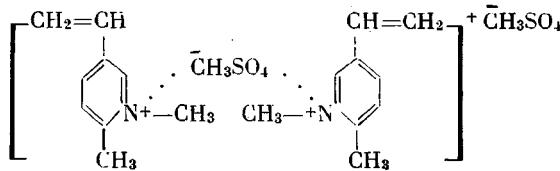
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_\infty} + \frac{\lambda c}{K \lambda_\infty^2},$$

где λ — эквивалентная электропроводность; λ_∞ — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении; K — константа диссоциации. В этом уравнении $K \lambda_\infty^2$ и $1/\lambda_\infty$ — величины постоянные. Следовательно, в координатах $1/\lambda$ — $f(\lambda c)$ эта зависимость должна спрямляться. По угловому коэффициенту такой прямой и отрезку, отсекаемому на оси ординат, можно определить предельную эквивалентную электропроводность (табл. 1) и константу диссоциации (табл. 2).

В ледяной уксусной кислоте зависимость электропроводности от концентрации носит более сложный характер (рис. 4, б). Наблюдаются так называемая аномальная электропроводность, характерная для большинства электролитов в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. При переходе от разбавленных растворов к более концентрированным эквивалентная электропроводность, обусловленная частичной диссоциацией ионогенных групп, падает вследствие перехода к практически недиссоциированным ионным парам. При дальнейшем увеличении концентрации соли в растворе электропроводность снова возрастает, оставаясь при этом гораздо меньше, чем в воде и метаноле. Такой эффект связывают с образованием ионных тройников [5, 6], которые в данном случае можно представить в виде



или



Дальнейшее падение электропроводности объясняется образованием еще более сложных ассоциатов, не несущих на себе электрического заряда. Именно в этой области концентрации ВП нами были проведены кинетические исследования [2, 3].

Наличие в системе ассоциатов было подтверждено результатами криоскопических измерений кажущейся молекулярной массы ВП в ледяной уксусной кислоте. Как видно из рис. 3 (кривая 3), в области низких концентраций ВП существует в мономерной форме. При увеличении концентрации кажущаяся молекулярная масса возрастает и в области рабочих концентраций, при которых проводили основные кинетические исследования (1,33 моль/л). Измеренная молекулярная масса (460) близка к молекулярной массе димера (490) в соответствии с приведенной выше схемой.

Была исследована также электропроводность растворов ПВП. Сравнение электропроводности растворов полимера и растворов мономерной соли показывает, что электропроводность полимерной соли значительно ниже, чем мономерной. Было обнаружено, что экспериментальные данные хорошо соответствуют эмпирическому уравнению, впервые предложеному Латтеем [7] и успешно использованному для целого ряда полиэлектролитов [8, 9]

$$\lambda_{\infty} - \lambda = \frac{\sqrt{c}}{D + G\sqrt{c}}$$

Это уравнение имеет три неизвестных величины: λ_{∞} , D и G (D и G — постоянные в уравнении Латтея). Задавая разумные значения λ_{∞} , строили зависимости $\sqrt{c} / (\lambda_{\infty} - \lambda) = f(\sqrt{c})$. То наименьшее значение λ_{∞} , которому соответствует прямолинейная зависимость (особенно при малых величинах концентрации), было принято за искомую величину λ_{∞} .

Для расчета констант диссоциации ПВП в изучаемых растворителях было использовано эмпирическое уравнение Качальского — Спитника, предложенное для описания диссоциации полимерных кислот при различных ионных силах [10]

$$p\text{H} = p\text{K} - 2 \lg \frac{1-\alpha}{\alpha} - \Phi \sqrt{\mu},$$

где α — степень диссоциации, μ — ионная сила раствора, Φ — постоянная в уравнении Качальского — Спитника; $p\text{K}$ — отрицательный логарифм «кажущейся» константы диссоциации.

Грегор и Гольд [11] использовали это уравнение для обработки экспериментальных данных, полученных при изучении электропроводности солей поливинилимидазола. Уравнение Качальского — Спитника в применении к полимерным солям имеет следующий вид:

$$p(c\alpha) = p\text{K} - 2 \lg \frac{1-\alpha}{\alpha} - \Phi \sqrt{c\alpha},$$

где c — концентрация полимерной соли, $p(c\alpha)$ — отрицательный логарифм произведения $c\alpha$. Для расчета степени диссоциации $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$ использовали λ_{∞} , найденные ранее по уравнению Латтея. После несложных преобразований уравнение Спитника — Качальского может быть представлено в сле-

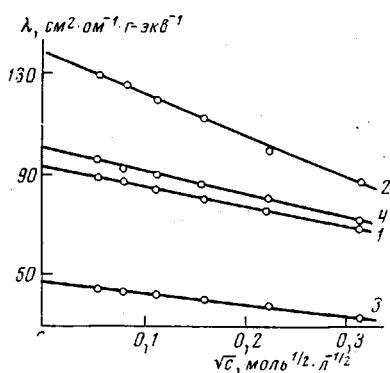


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов ВП в воде (1, 2) и в 50%-ном водном метаноле (3, 4) от \sqrt{c} при 23° (1, 3) и 50° (2, 4)

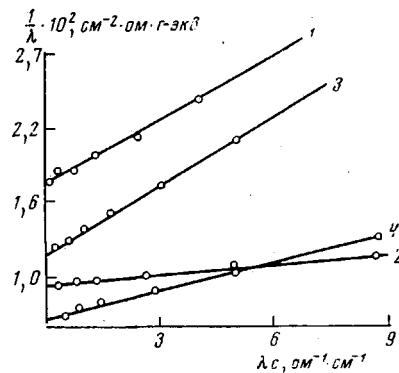


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $1/\lambda$ растворов ВП в 80%-ном (1, 2) и абсолютном метаноле (3, 4) от λc : 1, 3 – 23°; 2, 4 – 50°

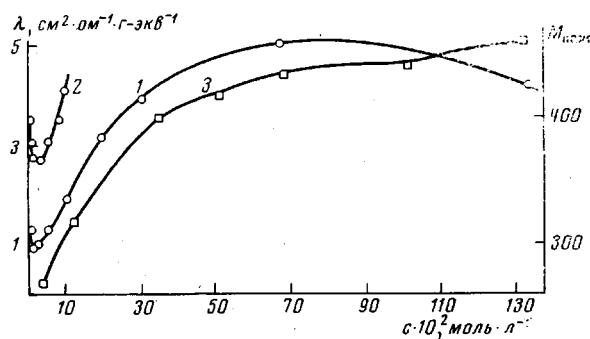


Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности при 23 (1) и 50° (2) и кажущейся молекулярной массы (3) растворов ВП в ледяной уксусной кислоте от концентрации

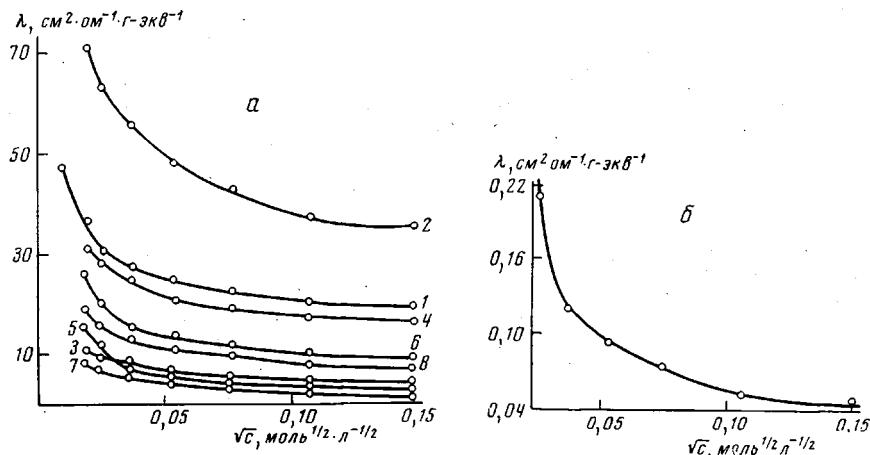


Рис. 4. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов ПВП от \sqrt{c} : а – в воде (1, 2), 50 (3, 4), 80%-ном водном (5, 6) и абсолютном (7, 8) метаноле при 23 (1, 3, 5, 7) и 50° (2, 4, 6, 8); б – в ледяной уксусной кислоте при 23°

дующем виде:

$$p(c\alpha) + 2 \lg \frac{1-\alpha}{\alpha} pK - \Phi \sqrt{c\alpha}$$

По графической зависимости $p(c\alpha) + 2 \lg [(1-\alpha)/\alpha]$ от $\sqrt{c\alpha}$ были найдены значения отрицательных логарифмов констант диссоциации соли и значения Φ (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость рК и Φ ПВП от растворителя

Растворитель	рК		Φ	
	23°	50°	23°	50°
H ₂ O	4,22	3,45	13,0	6,0
H ₂ O:CH ₃ OH=1:1	4,88	4,09	14,0	11,5
H ₂ O:CH ₃ OH=1:4	5,21	4,76	15,5	12,5
CH ₃ OH	5,69	5,19	16,0	13,0
CH ₃ COOH	9,68	—	23,5	—

Теперь можно сопоставить полученные данные о состоянии ионогенных групп в мономере и радикале ВП с кинетическими данными гомо- и сополимеризации ВП в различных растворителях. Электрохимические измерения, а также постоянное изменение кинетических параметров при переходе от одного растворителя к другому [1–3] указывают на то, что даже при гомополимеризации эта система кинетически не однокомпонентна, а измеряемые кинетические параметры являются эффективными величинами, относящимися к суммарному процессу. В таком случае гомополимеризация ВП может быть представлена как суперпозиция четырех элементарных стадий роста:

- 1) R[·]+M(k_{p1}); 2) R_d[·]+M(k_{p2})
- 3) R[·]+M_d(k_{p3}); 4) R_d[·]+M_d(k_{p4}),

где R[·] и M — недиссоциированные, а R_d[·] и M_d — диссоциированные частицы.

Несложные математические преобразования приводят к следующему выражению для скорости полимеризации:

$$-\frac{d[M]_0}{dt} = k_p^{\Phi} [R^{\cdot}]_0 [M]_0$$

$$k_p^{\Phi} = k_{p1}(1-\alpha)(1-\beta) + k_{p2}(1-\alpha)\beta + k_{p3}\alpha(1-\beta) + k_{p4}\alpha\beta,$$

где [R[·]]₀ и [M]₀ — полная концентрация мономера и радикала, α , β — степени диссоциации мономера и радикала соответственно.

Рассмотрим теперь сополимеризацию ионогенного мономера. Измерением электропроводности было показано, что увеличение степени диссоциации при уменьшении содержания ВП в мономерной смеси с 2-метил-5-винилпиридином (МВП) и метилакрилатом практически компенсируется изменением полярности среды за счет увеличения концентрации малополярного сопономера. Поэтому при составлении схемы будем учитывать девять типов элементарных реакций роста цепи:

- 1) R[·]+M₁(k_{11}); 2) R[·]+M₂(k_{12}); 3) R[·]+M_{2d}(k_{12d})
- 4) R_d[·]+M₁(k_{21}); 5) R_d[·]+M₂(k_{22}); 6) R_d[·]+M_{2d}(k_{22d})
- 7) R_{2d}[·]+M₁(k_{21d}); 8) R_{2d}[·]+M₂(k_{22d}); 9) R_{2d}[·]+M_{2d}(k_{22dd}),

где M_2 , R_2 и M_{2d} и R_{2d} — недиссоциированные и диссоциированные формы мономера и радикала.

На основе этой схемы можно получить уравнение, связывающее состав сополимера с составом мономерной смеси и совпадающее по форме с уравнением, выведенным в [12]

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]_0} = \frac{[M_1]}{[M_2]_0} \cdot \frac{r_1^{\phi} [M_1] + [M_2]_0}{r_2^{\phi} [M_2]_0 + [M_1]}$$

$$\text{где } r_1^{\phi} = \frac{k_{11}}{k_{12}(1-\alpha) + k_{12d}\alpha},$$

$$r_2^{\phi} = \frac{k_{22}(1-\alpha)(1-\beta) + k_{22d}\alpha(1-\beta) + k_{21d}(1-\alpha)\beta + k_{21d2d}\alpha\beta}{k_{22}(1-\beta) + k_{21d}\beta}$$

Таким образом, кинетические уравнения для описания гомо- и сополимеризации ВП совпадают по форме с обычными уравнениями радикальной полимеризации с той разницей, что величины k_p , r_1 и r_2 оказываются функциями степени диссоциации мономера и радикала и элементарных констант, относящихся к диссоциированным и недиссоциированным формам. Это доказывает правомочность использованных ранее методов обработки кинетических результатов [1—3].

Степени диссоциации мономера и радикала в реакционных условиях были рассчитаны на основании электрохимических исследований (табл. 4).

Таблица 4
Константы сополимеризации ВП (M_2) с МВП (M_1)

Реакционная среда	α	$\beta \cdot 10^6$	Сополимеризация	
			r_1 эксп	r_1 расч
CH ₃ OH	0,22	6,8	0,58	—
CH ₃ OH:H ₂ O=4:1	0,31	4,3	0,54	0,55
CH ₃ OH:H ₂ O=1:1	1,0	1,2	0,30	—

Оценка степени диссоциации ПВП показывает, что во всех исследованных системах β практически равно нулю. Этот факт, однако, не согласуется с экспериментальными данными по гомо- и сополимеризации, свидетельствующими о существенном изменении реакционности радикала ВП при изменении полярности среды. Возможно, что причина этого явления заключается в том, что наличие неспаренного электрона на конце растущего макрорадикала обусловливает изменение степени диссоциации ионогенной группы этого звена по сравнению с другими звенями. Однако определить степень диссоциации концевого звена макрорадикала в настоящее время не представляется возможным.

Кроме того, при увеличении полярности среды контактные ионные пары могут переходить в сольватно-разделенные. Степень диссоциации ионогенных групп при этом не изменяется, однако, вполне вероятно, что подобный переход оказывает существенное воздействие на реакционноспособность макрорадикала.

С учетом вышеуказанных затруднений по расчету степени диссоциации макрорадикала β возможность расчета элементарных кинетических параметров системы сохраняется только для реакции взаимодействия ВП с недиссоциированными макрорадикалами при сополимеризации. Зная k_{11} для МВП [13] и значения r_1^{ϕ} для абсолютного и 50%-ного водного метанола [1], можно рассчитать численные значения констант k_{12} и k_{12d} , а на основании этого предсказать r_1^{ϕ} для сополимеризации в 80%-ном водном

метаноле. Рассчитанные и экспериментально определенные значения константы $r_1^{\text{ст}}$ приведены в табл. 4.

Совпадение расчетных и экспериментально определенных значений $r_1^{\text{ст}}$ дополнительно свидетельствует в пользу справедливости рассмотренных представлений о роли состояния ионных пар в радикальной полимеризации ВП.

Как уже упоминалось ранее [3], при полимеризации в ледяной уксусной кислоте k_p имеет аномально высокое значение. На основе электрохимических данных можно заключить, что это явление нельзя объяснить изменением степени диссоциации ионных пар ВП при переходе от метанола к уксусной кислоте, так как степень диссоциации α в метаноле уже мала. Вероятно, причиной этого является обнаруженное электрохимически и методом криоскопии образование сложных ассоциатов молекул мономерной соли в этом растворителе. Не исключено, что при этом возникает возможность одновременного присоединения нескольких молекул мономера в одном элементарном акте роста цепи.

Таким образом, показано, что варьируя взаимодействие иона с противоионом под влиянием природы растворителя и ионной силы раствора, можно эффективно управлять кинетическими параметрами радикальной полимеризации ионизующихся мономеров.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. P. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин*, Докл. АН СССР, **190**, 1128, 1970.
2. *B. P. Георгиева, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., **Б14**, 83, 1972.
3. *B. P. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., **Б18**, № 2, 1976.
4. *W. P. Shyluk*, J. Polymer Sci., **A2**, 2191, 1964.
5. *B. K. Семенченко*, Физическая теория растворов, Гостехиздат, 1941.
6. *Ch. Kraus*, J. Phys. Chem., **60**, 129, 1956.
7. *R. T. Lattey*, Phil. Mag., **4**, 831, 1927.
8. *R. A. Mock*, J. Phys. Chem., **58**, 498, 1954.
9. *B. B. Коршак, Л. Б. Зубакова, И. А. Плакунова, О. Б. Хачатуян, Л. Я. Никифорова*, Высокомолек. соед., **А14**, 331, 1972.
10. *A. Katchalsky, P. Spitnik*, J. Polymer Sci., **2**, 432, 1947.
11. *H. P. Gregor, D. H. Gold*, J. Phys. Chem., **61**, 1347, 1957.
12. *Л. И. Валуев, В. П. Зубов, С. Ю. Федорова, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., **А15**, 1960, 1973.
13. *А. В. Ангелова, Ю. Л. Спирин, Р. Е. Ковальчук*, Высокомолек. соед., **А12**, 2703, 1970.