ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVIII 1976 № 10

УДК 541.(64+127) : 532.77 : 547.82

СТРУКТУРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ МАТРИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-ВИНИЛПИРИДИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Л. Д. Наркевич, О. В. Каргина, Л. А. Мишустина, В. И. Свергун, В. А. Кабанов

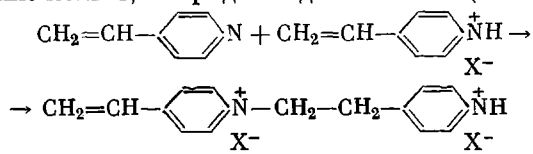
Сравнительное исследование полимеризации 4-винилпиридина (4-ВП) в водных растворах полистиролсульфоната натрия (ПСС) и додецилсульфата натрия (ДДС) показало, что в обеих системах обнаруживается сходный кинетический матричный эффект, обусловленный одной и той же причиной – аналогичным взаимодействием макромолекул ПСС и мицелл ДДС с протонированной и непротонированной формами 4-ВП. Структурный матричный эффект обнаружен только в растворах ПСС, что свидетельствует о том, что возникновение его связано с наличием в полимеризационной системе макромолекулярной матрицы цепного строения, способной образовывать с синтезируемым ионеном солевой поликомплекс определенной структуры, препятствующей ассоциации ионеновых цепей.

Во всех проводившихся ранее исследованиях в области матричной полимеризации матрицами служили макромолекулярные соединения, способные взаимодействовать с мономером или с растущей цепью синтезируемого полимера. Благодаря этим взаимодействиям и возникают наблюдаемые в процессах матричной полимеризации кинетические и структурные эффекты [1–8]. Были исследованы в основном матрицы двух типов: способные к образованию водородных связей (ПВС, поливинилпирролидон, ПММА, ПЭО) и полиэлектролиты, способные к электростатическому взаимодействию как с противоположно заряженными мономерами, так и с макромолекулярными продуктами реакций (полиэтиленимин, ионены поливинилпиридин, поликислоты).

В том случае, когда матрицами служат молекулы полиэлектролита, например, поликислоты, системой, в определенной степени моделирующей раствор этого полиэлектролита, является раствор, содержащий мицеллы анионного ПАВ, в состав которого входят те же функциональные группы, что и в состав полиэлектролитной матрицы. Можно было ожидать определенной аналогии во взаимодействии полистиролсульфокислоты (ПССК) и додецилсульфата натрия (ДДС) с противоположно заряженным мономером. Поэтому представляло интерес выяснить вопрос о том, возможно ли, чтобы мицеллы ПАВ и макромолекулы поликислоты оказывали идентичное влияние на полимеризацию соответствующего мономера, а если нет, то, что превносится макромолекулярным строением полиэлектролитной матрицы в процесс матричной полимеризации. Данная работа посвящена сравнительному исследованию полимеризации 4-винилпиридина (4-ВП) в водных растворах ПССК и ДДС, при концентрации ДДС много выше ККМ.

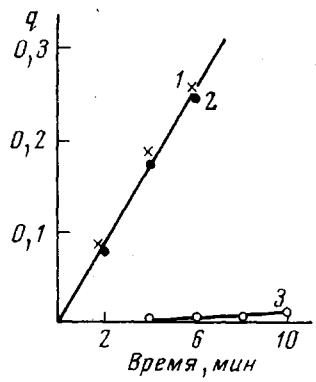
На основании проведенных ранее исследований было высказано предположение о том, что значительный кинетический эффект, наблюдаемый в реакции полимеризации 4-ВП в присутствии полимерных кислот, связан с одновременной адсорбцией на матрице двух форм 4-ПВ, участвующих в

реакции (протонированной — 4-ВПН$^+$ и непротонированной — 4-ВП) и образованием ионной пары 4-ВПН$^+$ с анионом матрицы, необходимой для протекания ступенчатой цвиттер-ионной полимеризации 4-ВП, приводящей к образованию поли-1,4-пиридинийдиилэтилена (ионена)



Адсорбция 4-ВПН$^+$ была экспериментально установлена методом конкурентного ингибирования матричной полимеризации солями щелочных металлов и рядом органических оснований [9].

Проведенное нами исследование полимеризации 4-ВП в 0,1н. водных растворах полистиролсульфоната натрия (ПСС) и ДДС ([4-ВП]=0,1 н.) при pH 5,6 и 25° на воздухе показало, что начальная скорость полимеризации 4-ВП в присутствии ДДС, так же как и в присутствии ПСС, обнаруживает экстремальную зависимость от pH среды. При этом показано, что скорости реакций в обоих случаях оказались близки и значительно превышают скорость полимеризации 4-ВП в присутствии H_2SO_4 (рисунок), т. е. полимеризация 4-ВП как в растворе ПСС, так и в растворе ДДС сопровождается аналогичным кинетическим эффектом. В отношении влияния на скорость полимеризации ДДС полностью моделирует макромолекулу ПСС, а поскольку само возникновение кинетического матричного эффекта связано с характером взаимодействия матрицы с 4-ВП и 4-ВПН$^+$, то, вероятно, макромолекулы ПСС и мицеллы ДДС сходным образом взаимодействуют с обеими формами мономера.

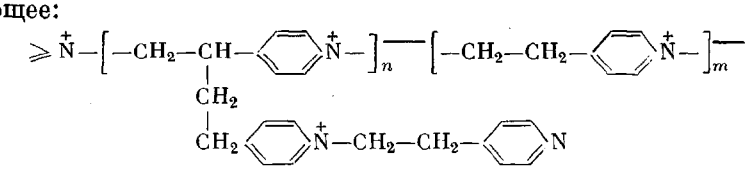


Кинетические кривые полимеризации 4-ВП при 25° (pH 5,6) в водных растворах:

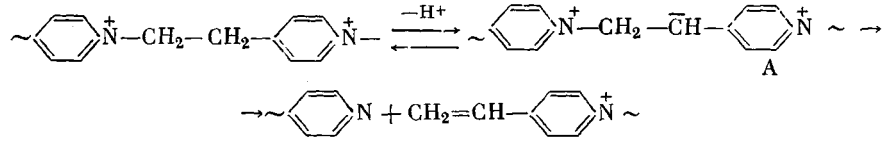
1 — [4-ВП] = [ПСС] = 0,1 *моль/л*;
2 — [4-ВП] = [ДДС] = 0,1 *моль/л*;
3 — [4-ВП] = 0,1 *моль/л* в присутствии H_2SO_4

Хорошо известно, что мицеллы ионогенных ПАВ, с одной стороны, удерживают вблизи себя противоионы, а с другой — способны солюбилизировать гидрофобные соединения. Поэтому можно ожидать, что в данной системе вблизи поверхности мицелл ДДС одновременно будут сорбироваться как 4-ПВ, так и 4-ВПН$^+$, образуя ионную пару с анионом ПАВ. Общность в поведении ДДС и ПСС в реакции полимеризации 4-ВП позволяет полагать, что и макромолекулы ПСС аналогичным образом взаимодействуют с 4-ВП и 4-ВПН$^+$, т. е. адсорбируется не только протонированный, но и непротонированный мономер, что вполне согласуется с общей концепцией о природе кинетического матричного эффекта в реакциях полимеризации 4-ВП на поликислотных матрицах.

Исследования матричной полимеризации 4-ВП в водной среде при pH>6,0 показали, что присутствие в растворе ПССК приводит не только к ускорению полимеризации, но и оказывает влияние на структуру полипродукта [10]. Анализ ПМР-спектров продуктов полимеризации 4-ВП в водной среде при pH>6,0 в присутствии H_2SO_4 обнаружил, что эти продукты имеют разветвленное строение. Предполагаемое строение продукта следующее:



Образование разветвленного продукта связано, по-видимому, с тем, что при pH>6,0 с заметной скоростью протекает расщепление иононовой цепи по реакции Гофмана



Разветвленный полипродукт возникает в результате взаимодействия концевых винильных групп иононовой цепи с цвиттер-ионом (А). Для осуществления этого взаимодействия необходима весьма плотная ассоциация иононовых цепей друг с другом, поскольку в отсутствие такой ассоциации промежуточный активный продукт — цвиттер-ион — наверняка должен был бы погибнуть, присоединив протон из водной среды.

Полимеризация 4-ВП в водных растворах ПССК в аналогичных условиях приводит к образованию ионена линейного строения. ПССК с ионеном образует солевой поликомплекс. При этом, надо полагать, что фиксированный на поликислоте ионен расположен таким образом, что это препятствует ассоциации цепей ионена и исключает возможность протекания реакции разветвления. Поэтому, если кинетический матричный эффект при полимеризации 4-ВП в водных растворах ПССК возникает в результате адсорбции мономера на матрице, то структурный матричный возникает благодаря комплексообразованию матрицы с растущими цепями ионена. В отличие от продукта полимеризации 4-ВП в присутствии ПССК, ионен, полученный в присутствии ДДС, при pH>6,0 имеет разветвленное строение [10] подобно тому, как это наблюдается в растворах низкомолекулярной серной кислоты.

Образование разветвленного полипродукта в растворе ДДС может быть связано с тем, что мицеллы ДДС, в которых молекулы объединены лишь невалентным взаимодействием, разрушаются по мере полимеризации 4-ВП. Соответственно в этой системе не создается такой пространственной организации ионена, которая препятствовала бы его ассоциации, а следовательно, и разветвлению иононовой цепи.

Таким образом, сравнительное исследование полимеризации 4-ВП в водных растворах ПССК и ДДС показало, что если в обеих системах обнаруживается сходный кинетический эффект, обусловленный одной и той же причиной — аналогичным взаимодействием макромолекул ПССК и мицел ДДС с 4-ВПН$^+$ и 4-ВП, то отсутствие структурного матричного эффекта в растворах ДДС свидетельствует о том, что возникновение его связано с наличием в полимеризационной системе макромолекулярной матрицы, способной образовывать с синтезируемым ионеном солевой поликомплекс определенной структуры, препятствующей ассоциации иононовых цепей.

4-ВП очищали двукратной перегонкой в вакууме; отбирали фракцию с т. кип. 65°/15 *тор*, n_D^{20} 1,5497. Непосредственно перед опытом перегнанный 4-ВП конденсировали в высоком вакууме и готовили 0,2 н. водный раствор.

ПСС получали полимеризацией 70%-ного водного раствора предварительно перекристаллизованного стиролсульфоната натрия в присутствии персульфата калия под вакуумом при 70° в течение 48 час. Полученный полимер растворяли в воде и диализовали. Раствор сушили лиофильно. Готовили 0,2 н. водный раствор ПСС.

ДДС перекристаллизовывали из абсолютного этилового спирта и готовили 0,2 н. водный раствор.

Продукты полимеризации получали следующим образом: сливали 0,2 н. водные растворы 4-ВП и ПСС в эквивалентных количествах и доводили pH раствора до 6,0 соляной кислотой. Раствор оставляли при 20° в течение 30 час. Выпавший осадок декантировали, несколько раз промывали водой, затем ацетоном и сушили в вакууме до постоянного веса. Полученный продукт растворяли в D_2SO_4 и снимали ПМР-спектры.

Продукты полимеризации 4-ВП в присутствии ДДС получали аналогичным методом.

Спектры ПМР получали с помощью прибора XL «Вариан» при комнатной температуре, в качестве эталона применяли тетраметилсилан. Степень разветвленности продуктов полимеризации определяли как отношение площади сигнала протонов пиридиниевых циклов к площади сигнала протонов связи $\geqslant\overset{+}{N}-CH_2-$ (за вычетом концевых пиридиниевых циклов, связанных с винильными группами).

Скорость полимеризации 4-ВП определяли методом УФ-спектроскопии на приборе «Specord». Измерения проводили в тонкослойных кюветах, позволяющих работать с концентрацией реагента, равной 0,1 *моль/л*. Кинетические кривые записывали непосредственно на спектрофотометре при $\lambda=269$ *нм* (характеристическая область поглощения протонированного мономера), а затем пересчитывали в координатах: $q=([M]_0-[M])/[M]$, где $[M]_0$ – начальная, [M] – текущая концентрация мономера, q – глубина превращения.

Величину q вычисляли пользуясь измеренными значениями оптической плотности D

$$([M]_0-[M])/[M]=(D_0-D)/(D_0-[M]_0 l\varepsilon),$$

где D_0 – начальная плотность в области $\lambda=260$ *нм*, D – плотность в момент времени t, l – толщина кюветы, равная $6{,}35\cdot10^{-4}$ *см*, ε – коэффициент поглощения полимера, равный 1300.

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

Поступила в редакцию
2 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. А. Кабанов, К. В. Алиев, О. В. Каргина, Т. И. Патрикеева,* J. Polymer Sci., *C* 16, 1079, 1967.
2. *В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская,* Высокомолек. соед., *А13*, 348, 1971.
3. *C. H. Bamford, Z. Shiki,* Polymer, *9*, 595, 1968.
4. *А. В. Власов, Л. И. Малахова, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин,* Докл. АН СССР, *184*, 843, 1969,
5. *И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Е. Осада, М. Лескано Брито, Ж. Реймонд, А. Н. Гвоздецкий,* Высокомолек. соед., *А14*, 2462, 1972.
6. *J. Ferguson, S. A. O. Shah,* Europ. Polymer J., *4*, 343, 611, 1968.
7. *О. В. Орлова, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, В. А. Каргин,* Докл. АН СССР, *178*, 889, 1968.
8. *G. Challa, J. Gons,* XXIII International Symposium of Macromolecules, Madrid, 1974, v. 1, p. 12.
9. *Л. Д. Наркевич, О. В. Каргина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин,* Высокомолек. соед., *А12*, 1817, 1970.
10. *Л. Д. Наркевич, О. В. Каргина, Л. А. Мишустина, В. И. Свергун, В. А. Кабанов,* Высокомолек. соед., *А18*, № 7, 1976.