

УДК 541.64:547.82

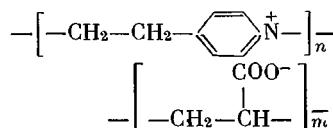
**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО МАТРИЧНОГО ЭФФЕКТА
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-ВИНИЛПИРИДИНА В ОБЛАСТИ рН>6,0**

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

Исследование полимеризации 4-винилпиридина (4-ВП) в водных растворах низкомолекулярных кислот в области $\text{pH}>6,0$ обнаружило, что в этой области pH образуется разветвленный полипродукт, высказано предположение о его строении. Разветвление возникает в результате вторичных превращений низкомолекулярных фрагментов ионена, возможность которых связана с ассоциацией ионеновых цепей в растворе. О наличии подобной ассоциации свидетельствуют проведенные электронно-микроскопические исследования и исследования зависимости приведенной вязкости раствора ионена от концентрации. Полимеризация 4-ВП в водных растворах полистиролсульфокислоты в аналогичных условиях приводит к образованию линейного ионена, т. е. здесь обнаруживается структурный матричный эффект.

Изучение реакций матричной полимеризации на матрицах небиологического происхождения обнаружило ряд систем, где оказывалось возможным регулировать строение цепи синтезируемого продукта, т. е. систем, где реализуются различного типа матричные эффекты. Примерами могут служить синтез *синдио*-ПММА в присутствии *изо*-ПММА [1—5], радиационная полимеризация акриловой кислоты из газовой фазы на ориентированных подложках [6—7]. Структурные эффекты в этих системах достигались либо за счет определенной пространственной фиксации активного центра растущей цепи, либо за счет предварительной фиксации мономера на матрице.

Исследование полимеризации 4-винилпиридина (4-ВП) в водных растворах *изо*-ПАК обнаружило, что в данной системе в процессе полимеризации 4-ВП происходит самопроизвольное образование кристаллического поликомплекса

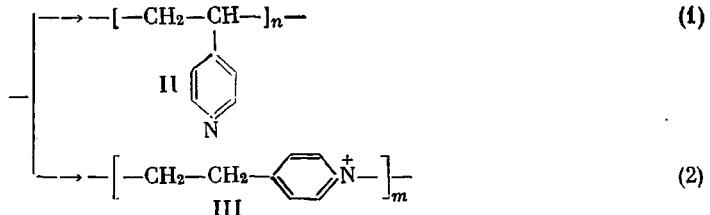
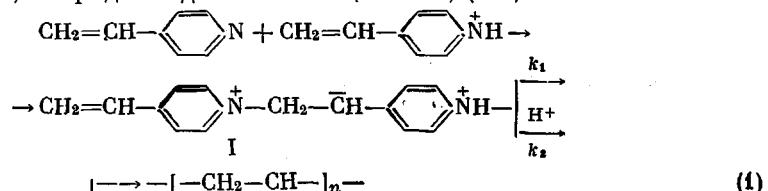


Сам факт кристаллизации подобных поликомплексов означает, что составляющие его макромолекулы имеют ту единственную возможную конформацию, которая обеспечивает взаимную упаковку цепей компонентов комплекса, необходимую для создания трехмерного дальнего порядка в расположении звеньев [8]. Некристаллизующиеся полизелектролитные комплексы, получающиеся в реакциях матричной полимеризации 4-ВП на нерегулярных поликислотах, также, по всей вероятности, представляют собой не хаотическое переплетение макромолекул исходной поликислоты и синтезируемого полиоснования, а содержат фрагменты относительно упорядоченной двухтяжной структуры [9], образование которой также связано с определенными конформационными требованиями по отношению

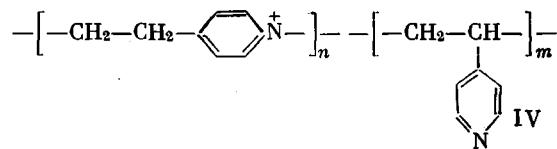
к синтезируемому ионену. Этот тип структурного контроля в данной системе осуществляется таким образом, что матрица сорбирует на себе как исходные, так и все промежуточные продукты ступенчатой полиреакции и весь процесс синтеза протекает в непосредственном контакте с матрицей.

Дальнейшее исследование полимеризации 4-ВП в водных растворах как низкомолекулярных, так и полимерных кислот при $\text{pH} \geq 6,0$, обнаружило, что в этих условиях образуется полипродукт со строением цепи, отличным от того, что наблюдалось при $\text{pH} 5,6$. Представляло интерес установить строение продукта полимеризации 4-ВП при $\text{pH} \geq 6,0$, а также выяснить вопрос о том, обнаруживается ли какой-либо структурный эффект при полимеризации 4-ВП в присутствии полимерных кислот в этих условиях, поскольку и в этом случае, вероятно, полиреакция протекает в тесном контакте с макромолекулами поликислотной матрицы.

Полимеризация 4-ВП в присутствии низкомолекулярных кислот. Проведенные ранее исследования полимеризации 4-ВП в водных растворах низкомолекулярных протонных кислот показали, что в зависимости от условий проведения реакции возможны два пути превращения 4-ВП — цепная цвиттер-ионная полимеризация с образованием поли-4-винилпиридина (ПВП) (II) и ступенчатая цвиттер-ионная полимеризация с образованием поли-1,4-пиридинийдиилэтилена (ионена) (III)



Оба процесса протекают через стадию образования цвиттер-иона (I), и направление реакции зависит от относительных скоростей превращения цвиттер-иона по реакциям (1) и (2). Было установлено, что цепной процесс развивается в области весьма низких значений pH раствора ($\text{pH} < 0,4$ в растворе H_2SO_4) и возможность его протекания связана с ассоциацией мономера в этих условиях; при $\text{pH} 1,2$ образуется ионен по реакции (2). В промежуточной области pH (0,4—1,2) образуется сополимер типа



(скорости реакций (1) и (2) сравнимы).

Исследование методом ПМР строения продуктов полимеризации 4-ВП в водных растворах HCl и H_2SO_4 (концентрация 4-ВП 0,5 моль/л) обнаружило, что полимеризация 4-ВП в области $\text{pH} > 6,0$ приводит к образованию полипродукта (V), отличного от продукта полимеризации при $\text{pH} < 6,0$ (рис. 1). В ПМР-спектрах обоих полипродуктов обнаруживаются сигналы протонов пиридиневых циклов ($\delta_{\text{H}_\alpha} = 8,8$, $\delta_{\text{H}_\beta} = 8,1$ м.д.), равновесные сигналы протонов $\geqslant \overset{\ddagger}{\text{N}}-\text{CH}_2-$ и $\geqslant \text{C}-\text{CH}_2-$ -групп ($\delta_{\text{N}-\text{CH}_2} = 5,0$, $\delta_{\text{C}-\text{CH}_2} = 3,5$ м.д.) и сигналы протонов концевых винильных групп ($\delta = 6,2$ м.д.); кроме того, в спектре продукта полимеризации 4-ВП при $\text{pH} > 6,0$ наблюдается сигнал с $\delta = 2,8-3,2$ м.д., т. е. в той области, где на-

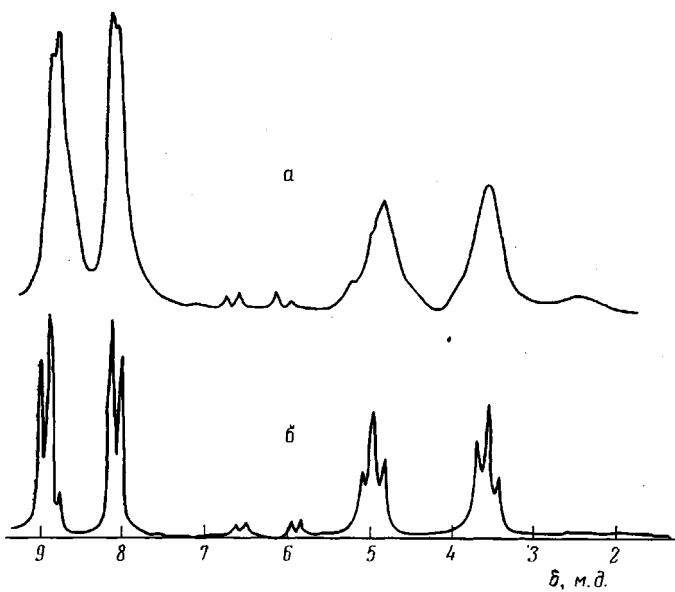


Рис. 1. ПМР-спектры полипродукта, полученного полимеризацией 4-ВП при $\text{pH} > 6,0$ (разветвленный продукт) (а) и $\text{pH} \leq 5,6$ (ионен линейный) (б)

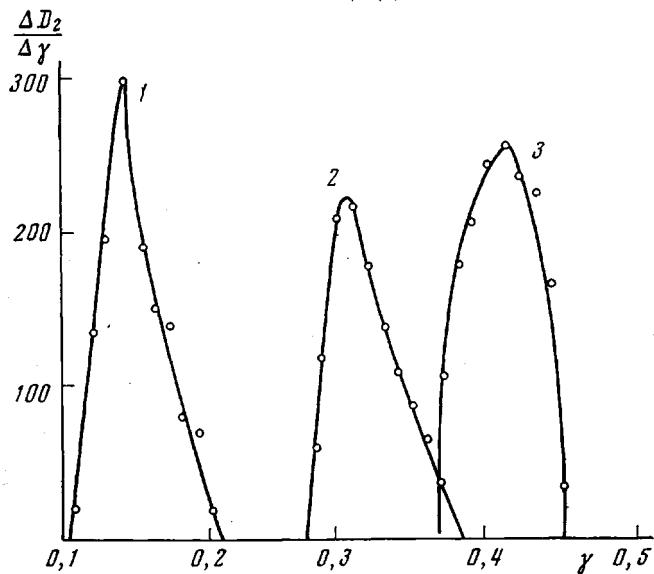


Рис. 2. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования: 1 – ПВП, 2 – ионен, 3 – полипродукт V; γ – объемная доля осадителя

бллюдается сигнал протонов цепи $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ ПВП. Однако если в ПМР-спектре ионена интенсивности сигналов протонов пиридиниевых циклов, концевых винильных групп, $\geqslant \overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-$ и $\geqslant \text{C}-\text{CH}_2-$ -групп находятся в количественном соотношении, строго соответствующем полипродукту структуры III – ионену, то в спектре продукта полимеризации 4-ВП при $\text{pH} > 6,0$ обнаруживается избыточное количество протонов пиридиниевых циклов сравнительно с количеством протонов $\geqslant \overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-$ и $\geqslant \text{C}-\text{CH}_2-$ -групп. Этот избыток пиридиниевых циклов может быть охарактеризован отношением площади сигнала H_β пиридиниевых циклов (за

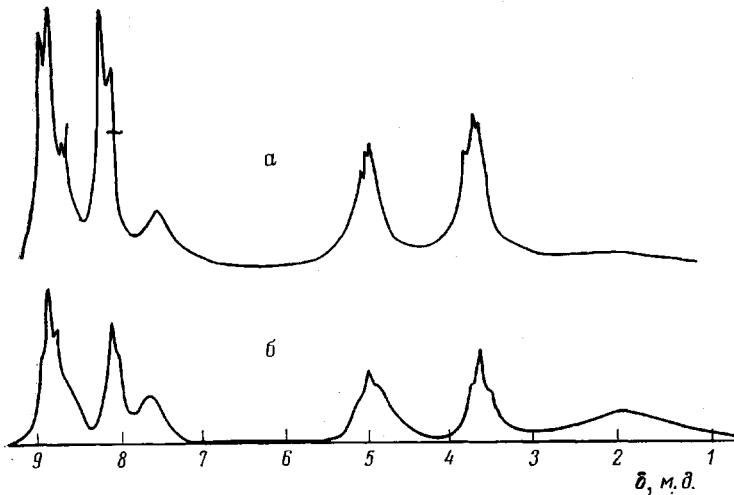


Рис. 3. ПМР-спектры модельных продуктов структуры (а) и (б)

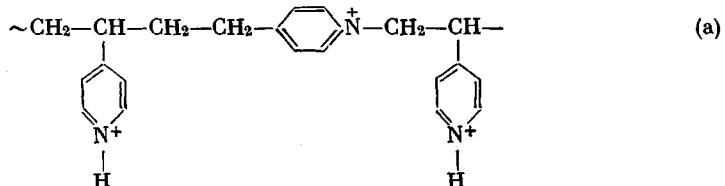
вычетом концевых звеньев, где пиридиниевые циклы связаны с винильной группой) к площади сигнала протонов группы $\text{>N}^+ - \text{CH}_2 -$ и обозначен как α . Относительный избыток пиридиниевых циклов возрастает с ростом pH среды, в которой протекает реакция полимеризации 4-ВП с HCl в течение 30 час. при 25°.

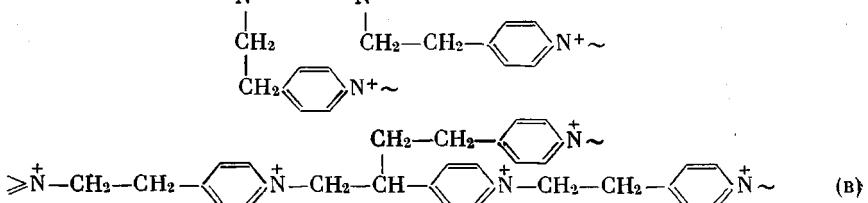
pH (const)	5,6	6,2	6,4
α	1	1,4	1,5

Потенциометрическое титрование солянокислого полипродукта, полученного полимеризацией 4-ВП при $\text{pH} > 6,0$, показало, что число свободных неалкилированных пиридиниевых циклов, обнаруживаемых при титровании полипродукта, соответствует общему избытку пиридиниевых циклов, обнаруживаемых в ПМР-спектре этого полипродукта и значительно превышает количество концевых звеньев, связанных с винильными группами. В ионене же III число концевых винильных групп и неалкилированных пиридиниевых циклов, определенных по ПМР-спектру соответствующего образца и в результате его потенциометрического титрования, оказывается равным. Поскольку в полипродукте V присутствуют свободные неалкилированные циклы, а в ПМР-спектре этого полимера наблюдается широкий сигнал в той области, где наблюдается сигнал протонов цепи ПВП ($-\text{CH}_2 - \text{CH}-$), можно было предположить, что в состав исследуемого

полипродукта V входят звенья как ПВП, так и звенья ионена. Данные турбидиметрического титрования (рис. 2) свидетельствуют о том, что этот полипродукт не является смесью двух гомополимеров (ионена и ПВП) независимо друг от друга образовавшихся в реакционной системе. Следовательно, полипродукт V может представлять собой сополимер, где звенья ПВП и ионена определенным образом сочетаются в пределах одной цепи. Полипродукт V, полученный полимеризацией 4-ВП в присутствии HCl при $\text{pH} > 6,0$, где $\alpha = 2$, не кристаллизуется в отличие от ионена.

Суммируя все приведенные экспериментальные данные, можно представить себе несколько возможных вариантов строения полипродукта V

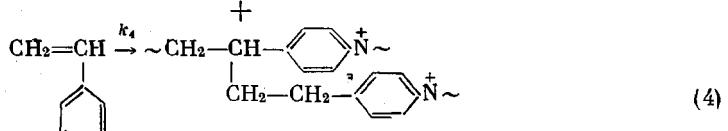
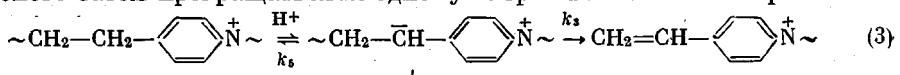




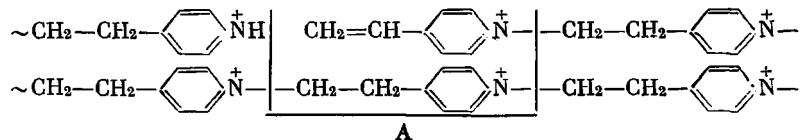
Были синтезированы модельные продукты структуры (а) (спонтанная полимеризация 4-ВП при pH 0,8 в присутствии H₂SO₄) и структуры (б) (цепная полимеризация ионена по концевым винильным группам) и было обнаружено, что их ПМР-спектры в области сигналов протонов пиридиниевых циклов отличны от ПМР-спектров продукта полимеризации 4-ВП при pH>6,0 (рис. 3). Так что возможность образования полипродуктов структуры типа (а) и (б) из рассмотрения исключается. Таким образом, наиболее вероятным оказывается то предположение, что реакция полимеризации 4-ВП при pH>6,0 приводит к образованию полипродукта (в), поскольку подобная структура соответствует всей сумме приведенных экспериментальных данных. Продукт структуры (в) представляет собой разветвленный ионен, средняя степень разветвленности которого может быть охарактеризована величиной α .

Далее было установлено, что полипродукт структуры (в) образуется не только при спонтанной полимеризации 4-ВП, но и в том случае, когда 1 н. водный раствор заранее полученного линейного ионена (полимеризация 4-ВП при pH 1,8 в присутствии HCl) выдерживается при 25° и pH 6,6 в течение 5–8 суток. В этих условиях исходный ионен видоизменяется, превращаясь в соединение, идентичное продукту полимеризации 4-ВП при pH>6,0. Известно, что реакция образования ионена обратима, и данные ПМР свидетельствуют о том, что при pH>6,0 с заметной скоростью начинает происходить разрушение ионеновой цепи. Конечными продуктами распада ионена будут не только мономерный 4-ВП и димер CH₂=CH-phenyl-N+-CH₂-CH₂-phenyl-N, сохраняющий устойчивость и при высоких значениях pH раствора, но и низкомолекулярные фрагменты ионеновой цепи. Поскольку разветвленный ионен образуется как в случае спонтанной полимеризации 4-ВП, так и при выдерживании водного раствора линейного ионена при pH 6,6, следует принять, что к образованию разветвленного ионена приводит взаимодействие некоторых промежуточных соединений, присутствующих как в первой, так и во второй системах. Такими соединениями являются низкомолекулярные фрагменты ионена, так как они возникают как в результате ступенчатой полимеризации 4-ВП, так и в результате разрушения высокомолекулярного линейного ионена.

Рассмотрим, каким образом взаимодействие между низкомолекулярными фрагментами ионена может приводить к образованию разветвленного ионена. Реакция расщепления ионена (реакция Гофмана), так же как и реакция его синтеза, протекает через стадию образования цвиттер-иона, способного затем превращаться по одному из трех возможных направлений.



Реакция (3) приводит к расщеплению ионена, реакция (4) — к образованию разветвленного полипродукта структуры (в) в результате присоединения концевой винильной группы фрагмента ионеновой цепи к цвиттер-ионному активному центру. Однако в водной среде, где высока скорость реакции (3), в условиях разбавленного раствора превращение промежуточного цвиттер-иона в направлении (4), по-видимому, может происходить с ощутимой скоростью лишь в том случае, если молекулы ионена ассоциированы друг с другом (иначе должна была бы происходить быстрая гибель цвиттер-иона путем присоединения протона из реакционной среды)



В случае ассоциации при отщеплении протона у звена А ионеновой цепи существенно возрастает вероятность реакции (4).

О наличии межмолекулярной ассоциации ионена в водных растворах в исследуемой области концентраций свидетельствует изучение вязкости этих растворов, а также данные электронно-микроскопических исследований. На кривых зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора как линейного, так и разветвленного продукта в 1 н. KCl ясно обозначаются максимумы (рис. 4), появление которых для растворов некоторых других полизелектролитов (в растворах с низкой ионной силой — $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л KCl) авторы работы [10] предположительно относят за счет возможной ассоциации макромолекулярных «клубков»; ряд других авторов лишь констатирует обнаружение подобной зависимости, поскольку природа ее недостаточно ясна [11]. Мы предположили, что в случае раствора ионена в 1,0 н. KCl рост приведенной вязкости по мере разбавления раствора следует отнести за счет разрушения присутствующих в растворе ассоциатов ионена, а не за счет изменения конформаций макромолекул ионена по мере уменьшения его концентрации в растворе. Разворачивание цепей макромолекул полизелектролитов при разбавлении водных растворов (полизелектролитное набухание) связано с общим падением ионной силы растворов полизелектролита при его разбавлении. В случае растворов ионена в 1,0 н. KCl концентрация KCl более чем на порядок превышает исходную концентрацию ионена и потому уменьшение его концентрации не должно существенно влиять на ионную силу раствора. Помимо этого, данные электронно-микроскопических исследований (рис. 5) показали, что макромолекулы ионена имеют одну и ту же развернутую конформацию как в растворах HCl, так и в водных растворах. Таким образом, при переходе от чисто водных растворов к растворам с высокой ионной силой конформация макромолекул ионена не изменяется и это явление не может быть причиной наблюдавшегося возрастания вязкости раствора.

Полимеризация 4-ВП в присутствии полимерных кислот при $\text{pH}>6,0$. Исследование матричной полимеризации 4-ВП в водных растворах полимерных кислот обнаружило, что если в случае низкомолекулярных кислот независимо от их природы полимеризация 4-ВП при $\text{pH}>6,0$ всегда приводит к образованию разветвленного полипродукта, то при полимеризации

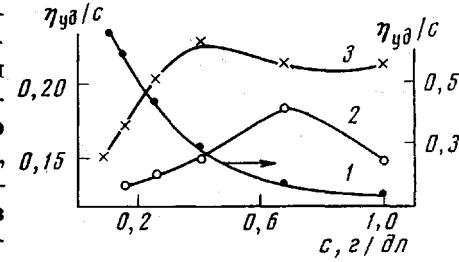


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ионена в воде (1), в 1 н. KCl (2) и полипродукта V в 1 н. KCl (3)

на поликислотных матрицах в зависимости от природы поликислоты может образовываться как разветвленный, так и линейный ионен. Так, если полимеризация на полиакриловой кислоте (ПАК) в течение 30 час. приводит к образованию ионена с $\alpha=1,4$, то на полистиролсульфокислоте (ПССК) в этих же условиях образуется линейный полипродукт. Обнаруженный матричный эффект следует связать, вероятно, с тем фактом, что образование разветвленного ионена происходит в результате взаимодействия друг с другом определенным образом ассоциированных фрагментов ионена. При матричной полимеризации 4-ВП на поликислотах низкомолекулярные фрагменты ионена оказываются связанными с макромолекулами матрицы в солевой поликомплекс и дальнейшее превращение происходит в набухшем солевом поликомплексе матрица — ионен, самопроизвольно осаждающемся из раствора. При этом взаимное расположение молекул ионена определяется, по-видимому, как строением поликомплекса, так и взаимным расположением двухтяжных фрагментов поликомплекса, что, в свою очередь, непосредственно связано с характером их надмолекулярных структур. Проведенное ранее электронно-микроскопическое исследование показало, что надмолекулярные структуры, образуемые поликомплексами ионен — ПССК и ионен — ПАК из водных растворов, существенно отличаются: если в первом случае наблюдаются явно выраженные фибриллы, то во втором — бесструктурные образования [12]. Соответственно можно полагать, что фиксация ионена на ПССК препятствует его ассоциации, необходимой для протекания реакции разветвления, а строение поликомплекса ионен — ПАК, вероятно, допускает возможность такой ассоциации, что и приводит к образованию разветвленного полипродукта.

4-ВП очищали двукратной перегонкой в вакууме; отбирали фракцию с т. кип. $65^\circ/15 \text{ tor}, n^{20}_D 1,5497$. Непосредственно перед опытом перегнанный 4-ВП конденсировали в высоком вакууме. Серную и соляную кислоты марки х. ч. использовали без дополнительной очистки.

ПАК получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты в 50%-ном растворе в диоксане в присутствии перекиси бензоила при 70° . ПССК получали полимеризацией предварительно перекристаллизованного стиролсульфоната натрия в 70%-ном водном растворе в присутствии $K_2S_2O_8$ при 70° в течение 48 час.

Полимеризацию 4-ВП в присутствии низкомолекулярных кислот проводили в 0,5%-ном водном растворе на воздухе при 25° и разных рН раствора (рН раствора регулировался введением различного количества низкомолекулярной кислоты). Продукты полимеризации, полученные в присутствии низкомолекулярных кислот, выделяли осаждением в ацетон, подкисленный соляной кислотой.

Полимеризацию 4-ВП в присутствии полимерных кислот проводили аналогичным образом. Продукты полимеризации на полимерных кислотах, представляющие собой комплексы полиоснование — поликислота, отделяли от раствора декантацией, промывали метанолом и сушили в вакууме.

Спектры ПМР получали на приборе XL «Вариан» при комнатной температуре. Образцы растворяли в D_2SO_4 (80—90%) либо в D_2O . Химические сдвиги отсчитаны относительно тетраметилсилоана.

Для турбидиметрического титрования использовали турбидиметр модели ФЭТ. Кривые турбидиметрического титрования снимали для ионена, ПВП и продукта, полученного полимеризацией 4-ВП при рН 6,4. Растворитель — 10%-ный водный раствор H_2SO_4 , осадитель — смесь метанола и ацетона (7 : 3). Концентрация титруемых растворов 0,01 и 0,005%.

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

Поступила в редакцию
3 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Орлова, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 178, 889, 1968.
2. Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
3. G. Challa, XXIII International Symposium on Macromolecules, Madrid, 1974, v. 1, p. 12.
4. K. Buter, Y. Y. Tan, G. Challa, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 11, 1003, 2975, 1973.

К статье Л. Д. Наркевич и др.

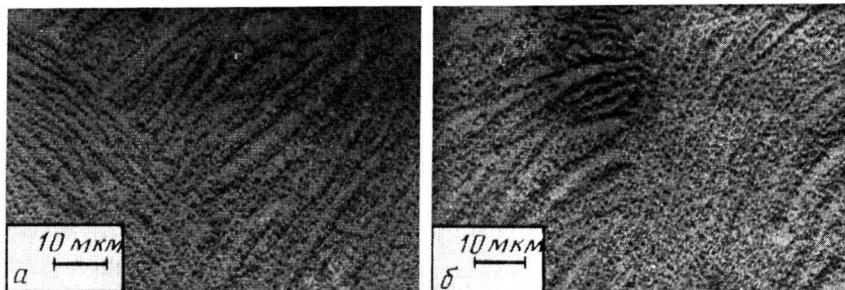


Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии ионена, снятые из 0,025%-ного водного раствора (а) и 0,025%-ного раствора ионена в 1 н. HCl (б)

К статье Л. Л. Разумовой и др. к стр. 1658

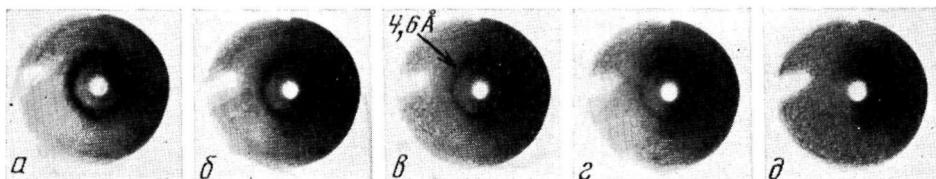


Рис. 1. Большеугловые рентгенограммы некоторых стадий набухания пленки ПВС, полученные с помощью РСЭОПа; экспозиция каждого кадра 30 сек.

а — для сухой пленки ПВС, б — съемка начата сразу после начала набухания, увлажнение пленки ПВС с обеих сторон, в — после 4, г — 12, д — 23 мин. набухания. В ходе набухания пленки ПВС ослабевает рефлекс 4,5 Å (отмечен стрелкой), новых кристаллических рефлексов не появляется

5. M. Michailov, S. Dirlikow, N. Peeva, Z. Georgieva, *Macromolecules*, **6**, 511, 1973.
 6. A. B. Власов, Л. И. Малахова, Б. Л. Цеглин, М. В. Шаблыгин, Докл. АН СССР, **184**, 843, 1969.
 7. Б. Л. Цеглин, Высокомолек. соед., **A10**, 2611, 1968.
 8. В. А. Кабанов, О. В. Каргина, М. В. Ульянова, Высокомолек. соед., **B16**, 795, 1974.
 9. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 3.
 10. В. И. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 195.
 11. Z. C. Salamone, S. C. Israel, P. Taylor, B. Snider, J. Polymer Sci., **C 45**, 65, 1974.
 12. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, Докл. АН СССР, **161**, 1131, 1965.
-