

1980

УДК 541.64:547.82

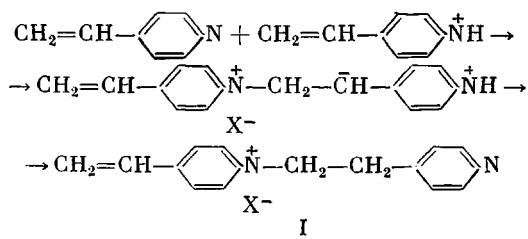
РОЛЬ АДСОРБЦИИ МОНОМЕРА МАТРИЦЕЙ В РЕАКЦИИ МАТРИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-ВИНИЛПИРИДИНА НА ПОЛИКИСЛОТАХ

Кабанов В. А., Каргина О. В., Ульянова М. В.

Методом равновесного диализа в работе проведено прямое измерение адсорбции неполимеризующегося аналога мономера различными поликислотами. Показано, что независимо от природы поликислоты весь протонированный мономер адсорбируется матрицей, что является экспериментальным обоснованием развитых ранее представлений о механизме матричной полимеризации 4-винилпиридина в водных растворах полимерных кислот.

Матричная полимеризация в растворах, интенсивному развитию которой положили начало работы по полимеризации 4-винилпиридина (ВП) в водных растворах полимерных кислот [1–4], за последнее десятилетие сформировалась в самостоятельную область полимерной химии. Было исследовано значительное число систем, где полимеризующимся мономером и матрицей служили соединения небиологического происхождения. Основными объектами исследований служили в качестве мономеров ВП, акриловая и метакриловая кислоты, этилен- и стиролсульфокислоты, а также метилметакрилат, в качестве матриц — полимерные кислоты, ионы различного строения, полиэтиленоксид, полиэтиленимин, изо- и синдиотактический ПММА и ряд других соединений. Многочисленные исследования [5–9] показали, что закономерности матричной полимеризации весьма индивидуальны для каждой исследуемой системы и определяются характером взаимодействия между матрицей, мономером и растущей цепью синтезируемого полимера. Таким образом, наиболее существенным вопросом при изучении матричной полимеризации является вопрос о взаимосвязи между типом взаимодействия мономера и растущей цепи с матрицей и соответствующим ему матричным эффектом. Для ответа на этот вопрос необходимо как подробное исследование механизма матричной полимеризации в соответствующей системе, так и изучение взаимодействий, существующих между матрицей, мономером и растущей цепью.

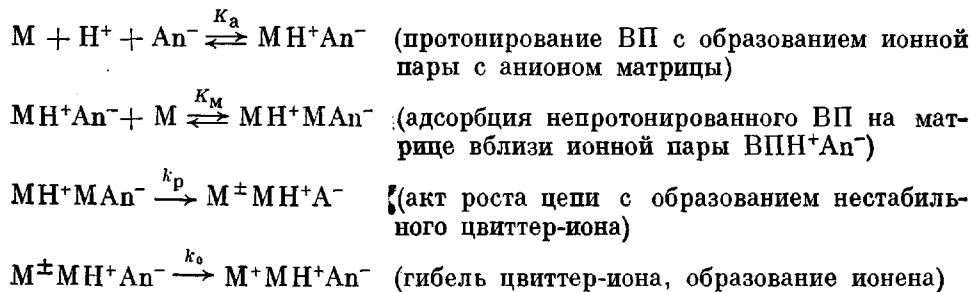
Для случая полимеризации ВП в водных растворах поликислот была предложена кинетическая схема [10], связывающая возникновение в этой системе кинетического матричного эффекта (повышение скорости полимеризации ВП в присутствии полимерных кислот) с адсорбцией на матрице обеих участвующих в реакции форм мономера (протонированной и непротонированной), которая благоприятствует осуществлению акта роста цепи. Реакция роста цепи происходит по ступенчатому цвиттер-ионному механизму



и приводит к образованию соответствующего ионена I.

Основаниями для высказанного предположения по поводу природы кинетического матричного эффекта в этой реакции послужили исследования полимеризации ВП на поликислотах в присутствии конкурентных ингибиторов, установившие факт адсорбции протонированного ВП (ВПН^+) на матрице [11], а также сравнительное изучение полимеризации ВП в растворах полистиролсульфоната натрия и додецилсульфата натрия, свидетельствующее об адсорбции поликислотой как ВПН^+ , так и ВП [12].

Кинетическая схема для начальной стадии этой матричной полиреакции выглядит следующим образом:



В соответствии со схемой начальная скорость полимеризации

$$v_0 = \frac{k_p K_a}{K_m} [\text{M}]_0^2 \frac{[\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])^2} \quad (1)$$

Предложенная кинетическая схема хорошо описывает наблюдаемые в этой реакции зависимости v_0 от концентрации мономера и pH в растворе. Однако эта схема предполагает адсорбцию матрицей всех присутствующих в реакционной системе катионов ВПН^+ с образованием ионных пар с анионом матрицы, что не является самоочевидным, особенно в случае полимеризации ВП на слабых полимерных кислотах, и требует экспериментального подтверждения, т. е. количественной оценки адсорбции мономера различными поликислотами. Кроме того, проведение подобной оценки для различных матриц имеет большое значение для конкретизации наших знаний о матричной полимеризации ВП в водных растворах полимерных кислот различной химической природы.

4-Винилпиридин очищали двукратной перегонкой в вакууме, отбирали фракцию с т. кип. 64,5–65,0°/15 тор, n_D^{20} 1,5497; непосредственно перед каждым опытом ВП переконденсировали в вакууме.

4-Этилпиридин (технический продукт) очищали перегонкой в вакууме (т. кип. 50,2°/10 тор), n_D^{20} 1,5010.

Акриловую кислоту очищали перегонкой в вакууме (т. кип. 38–38,5°/15 тор), n_D^{20} 1,4225.

Метакриловую кислоту очищали двукратной перекристаллизацией, после чего перегоняли в вакууме (т. кип. 60°/12 тор), n_D^{20} 1,4314.

Полиакриловую кислоту (ПАК) получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты в 50%-%ном диоксане при 70°. Молекулярная масса, определенная вискозиметрически в 2 N растворе NaOH при 25° на основании соотношения $[\eta] = 1,05 \cdot 10^{-3} M^{0.54}$, составляла $2,3 \cdot 10^5$ [13].

Полиметакриловую кислоту (ПМАК) получали также радикальной полимеризацией метакриловой кислоты в водном растворе ($[\text{МАК}] = 2 \text{ моль/л}$) при 70°. Молекулярная масса, определенная вискозиметрически в 0,002 N растворе HCl при 30° по формуле $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} M^{0.5}$, составляла 10^5 [14].

Полифосфат натрия, полученный по методике [15], со среднечисленной степенью полимеризации $P_n = 100$ был нам любезно предоставлен А. Н. Гвоздецким.

Полиэтиленсульфокислоту со среднечисленной степенью полимеризации $P_n = 100$ получали по методике [16–18].

Скорость полимеризации ВП контролировали спектрофотометрически по уменьшению интенсивности поглощения в области $\lambda = 289 \text{ нм}$, соответствующей максимуму поглощения протонированного ВП. Кинетические кривые записывали непосред-

ственno на спектрофотометре, а затем пересчитывали в координатах: $q = [M]_0 - [M]/[M]_0$, где $[M]_0$ – начальная концентрация ВП, $[M]$ – концентрация ВП в момент времени t , q – глубина превращения. Величину q вычисляли, пользуясь измеряемыми значениями оптической плотности

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

где D_0 – величина оптической плотности в области $\lambda = 269 \text{ нм}$ в начальный момент времени, D – текущая оптическая плотность в момент времени t , L – толщина кюветы, равная $6,35 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, ε – коэффициент поглощения полимера, равный 1300.

Методом равновесного диализа нами было проведено прямое определение количества адсорбируемого различными поликислотными матрицами мономера. Поскольку матричная полимеризация ВП протекает спонтанно и с высокими скоростями [2, 10], для измерения количества связанного с матрицей мономера был взят его неполимеризующийся аналог – 4-этилпиридин (ЭП). В качестве матриц использовали ПАК, ПМАК, полиэтиленсульфонат натрия. Определения проводили в условиях, моделирующих состояние реакционной системы ВП – матрица в начальный момент реакции матричной полимеризации (эквимольное соотношение [матрица] : [мономер]; pH 5,6, температура 25°). Измерения проводили в диализаторе, состоящем из двух камер, разделенных полупроницаемой целлофановой мембраной. В одну из камер заливали 0,1N водный раствор ЭП при pH 5,6. Во вторую камеру помещали равное количество водного раствора ЭП той же концентрации, содержащего эквимольное по отношению к ЭП количество поликислоты; pH раствора устанавливали также равным 5,6. Все поликислоты были предварительно отдиализованы через ту же мембрану, которая использовалась в диализаторе, что гарантировало присутствие полимерной матрицы лишь в одной из двух камер диализатора. Связывание матрицей определенного количества ЭП соответственно снижало концентрацию его в растворе в той камере, где находилась матрица, а затем в результате динамического равновесия концентрации свободного ЭП в обеих камерах выравнивались. Динамическое равновесие окончательно устанавливалось по истечении 4 суток, т. е. к этому времени концентрация несвязанного с матрицей ЭП в обеих камерах принимала постоянное значение. Содержание свободного ЭП по обе стороны мембранны находили, определяя его спектрофотометрически по оптической плотности раствора при $\lambda = 220 \text{ нм}$ (что соответствует максимуму поглощения протонированной формы ЭП) в камере, свободной от поликислотной матрицы. Концентрации матриц и ЭП в описываемых экспериментах составляли ~0,1N, что давало возможность исключить влияние эффекта Доннана на распределение низкомолекулярных ионов по обе стороны мембранны.

Было обнаружено, что в 0,1N растворе как на ПАК, так и на ПМАК при pH 5,6 адсорбируется 50% ЭП по отношению к поликислоте. Несколько большее количество (~60%) в аналогичных условиях адсорбирует полиэтиленсульфонат натрия (в этом случае pH реакционных растворов до их соприкосновения было установлено равным 5,4).

Полученные нами данные находятся в соответствии с результатами исследования адсорбции четвертичных аммониевых катионов полианионом ПАК в водной среде при pH > 8,0, выполненного Пактером [19]. Им было показано, что для пиридиниевых и хинолиниевых катионов предельная максимальная величина их адсорбции по отношению к поликарилатному аниону также оказывается ограниченной 60%.

Полиэтиленсульфонат натрия в водном растворе полностью диссоциирует, и адсорбция мономера происходит, вероятно, главным образом в результате электростатического взаимодействия между полианионом и протонированным ЭП. Можно полагать, что если полиэтиленсульфонат натрия способен связывать до 60% этилпиридиниевых катионов, то он аналогич-

ным образом будет связывать и катионы 4-винилпиридиния, тем более что относительное их количество в растворе, в котором осуществляется матричная полимеризация, ограничено по отношению к поликислоте 50%.

Таким образом, можно считать, что для случая проведения матричной полимеризации ВП в присутствии такого сильного полианиона, как полиэтиленсульфонат натрия, предложенная в работе [10] кинетическая схема справедливо описывает состояние системы в начальный момент времени, поскольку весь присутствующий в системе протонированный мономер ВПН^+ действительно оказывается адсорбированным на матрице.

Слабые поликислоты – ПАК и ПМАК – также связывают значительное количество ЭП (50% по отношению к полимерной матрице). Однако вопрос о том, какая форма ЭП (протонированная или непротонированная) преимущественно сорбируется макромолекулами ПАК и ПМАК, оказывается сложнее, чем в случае полиэтиленсульфоната натрия. Для того чтобы поликислота могла связывать весь присутствующий в растворе ЭПН^+ , необходимо, чтобы степень диссоциации ее была достаточно высокой для обеспечения должного количества анионов (равного, как минимум, количеству ЭПН^+). В той же области pH, где проводятся измерения (pH 5,6), слабые полимерные кислоты в отличие от полианиона полиэтиленсульфоната натрия диссоциированы лишь в малой степени. Так, при титровании ПАК раствором NaOH при pH 5,6 величина α оказывается равной 0,27 [20]. Однако следует помнить о том, что α при прочих равных условиях значительно зависит от природы нейтрализующего агента [21].

В случае ПАК нужно полагать, что при нейтрализации ее 0,1N раствором 0,1N раствором ВП величина α оказывается равной 0,5. Заключение сделано на том основании, что при слиянии равных объемов этих растворов pH принимает значение $5,6 = \text{pK}_a\text{ВП}$, при котором половина всего присутствующего в растворе ВП протонирована. Поскольку единственным нейтрализующим агентом по отношению к ВП здесь является ПАК, то, следовательно, в реакцию нейтрализации с ВП вступило количество кислотных групп, эквимольное количеству протонированного ВП, т. е. половина. Вероятно, в данном случае существенная роль во взаимодействии ПАК и ВП принадлежит гидрофобному взаимодействию. Известно, например, что оно играет значительную роль в адсорбции четвертичных аммониевых катионов анионом поликарилата Na^- : так, ПАК связывает 60% пиридиниевых катионов, в то время как максимальное количество алкильных аммониевых катионов, связываемых ПАК, не превышает 40% [19].

В системе ПАК – ВП гидрофобное взаимодействие, по-видимому, приводит к адсорбции непротонированного ВП каким-либо звеном матрицы с недиссоциированной карбоксильной группой, после чего следует как бы вынужденная диссоциация этой карбоксильной группы с образованием на матрице ионной пары $\text{ВПН}^+\text{COO}^-$, стабилизированной гидрофобным взаимодействием. В таком случае следует полагать, что если на ПАК при pH 5,6 адсорбируется количество мономера, близкое к 50% по отношению к поликислоте (т. е. близкое к количеству диссоциированных групп ПАК), то это должен быть преимущественно протонированный ВПН^+ .

По-видимому, аналогичная картина наблюдается и в растворах ПМАК.

Таким образом, на основании прямого измерения количества связываемого матрицей мономера (на модельной системе) удалось установить, что начальному моменту матричной полимеризации ВП на поликислотных матрицах соответствует такое состояние системы, когда весь протонированный ВПН^+ оказывается адсорбированным матрицей. Полученные результаты служат экспериментальным основанием правомерности применения предложенной ранее [10] кинетической схемы для описания реакции полимеризации ВП в водных растворах как слабых, так и сильных полимерных кислот.

Далее возникает вопрос о том, какую роль в возникновении и величине кинетического матричного эффекта играет адсорбция каждой из двух форм мономера. Естественно, для того чтобы реакция в начальный момент времени протекала на матрице, а не в объеме, необходимо, чтобы (как минимум) один из двух реагентов был сорбирован матрицей практически полностью, что и наблюдается в исследуемой системе. При этом, вероятно, скорость матричной полиреакции будет тем выше, чем большая доля второго компонента реакции будет также адсорбирована матрицей. Мы имеем возможность проследить влияние связывания второго компонента ВП при условии полной адсорбции первого ВПН^+ на величину кинетического матричного эффекта, проводя полимеризацию ВП в водных растворах различных поликислот.

Было обнаружено, что если расположить исследуемые поликислоты в ряд в соответствии с возрастанием гидрофобности их цепей (одновременно в обратном направлении будет увеличиваться сила поликислот) и проследить за изменением скорости полимеризации ВП в водных растворах этих поликислот, то выяснится, что начальная скорость полиреакции монотонно возрастает в этом ряду таким образом, что максимальная начальная скорость полимеризации достигается в растворе самой слабой поликислоты, обладающей наиболее гидрофобной цепью ПМАК, а минимальная — в растворе полифосфата натрия (полностью диссоциированного гидрофильного полианиона). По-видимому, различие в величине кинетического матричного эффекта в присутствии поликислотных матриц различной химической природы является результатом различной способности матриц адсорбировать непротонированную форму мономера, которая непосредственно определяется гидрофобностью цепи.

Следует отметить, что прямых количественных данных об адсорбции матрицей непротонированной формы мономера не получено. Методом равновесного диализа сорбцию непротонированной формы ВП оценить трудно, что, по-видимому, связано с ее небольшим вкладом в общее количество адсорбированного матрицей мономера (в пределах ошибки метода равновесного диализа составляющей 5%). Однако имеются косвенные данные в пользу существования адсорбции непротонированной формы ВП матрицей, а именно: результаты сравнительного исследования полимеризации ВП в присутствии полистиролсульфоната натрия и мицелл додеказульфоната натрия [12], полученные нами данные об увеличении скорости полимеризации ВП с ростом гидрофобности цепи матрицы и, наконец, повышение степени диссоциации слабых поликислот в присутствии такого органического основания, как ВП.

Степень связывания непротонированной формы мономера ВП матрицей может быть охарактеризована величиной K_m — константой устойчивости комплекса $\text{M}\cdot\text{МН}^+\text{An}^-$ — таким образом, что величина K_m тем меньше, чем прочнее комплекс (в соответствии с уравнением кинетической схемы).

Ниже приведены величины k_p/K_m , вычисленные из экспериментальных данных, полученных в результате исследования полимеризации ВП в присутствии указанного выше ряда поликислот.

| Матрица | ПМАК | ПАК | Полиэтилен-сульфонат натрия | Полифосфат натрия |
|-----------------------|--------|-----|-----------------------------|-------------------|
| $(k_p/K_m)\cdot 10^2$ | 2,9 * | 1,5 | 0,6 | 0,4 |
| | 4,8 ** | | | |

Как видно, наибольшим значением k_p/K_m характеризуется ПМАК, наименьшим — полифосфат натрия. Если принять, что величины k_p имеют близкие значения независимо от химической природы поликислотных мат-

* Для $\text{pH}>5,8$.

** Для $\text{pH } 5,5-5,8$.

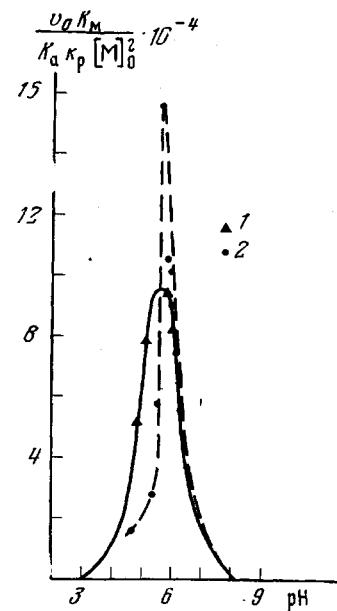
риц, то можно заключить, что скорость полимеризации ВП оказывается выше там, где значение K_m наименьшее. Иными словами, величина кинетического матричного эффекта при полимеризации ВП оказывается выше в присутствии той поликислотной матрицы, которая обладает наибольшей адсорбционной способностью по отношению к непротонированной форме мономера (в данном случае ПМАК).

Следовательно, можно заключить, что на таких матрицах, как ПАК, полиэтиленсульфонат и полифосфат натрия, не реализуются оптимальные условия осуществления матричной полиреакции, при которых может быть получен максимальный кинетический эффект: одновременная и достаточно полная адсорбция на матрице обеих участвующих в реакции форм ВП. По-видимому, в наиболее полной мере (из всех рассмотренных нами поликислот) эти условия создаются на ПМАК в чрезвычайно узком интервале pH — на границе той области pH, где макромолекулы претерпевают конформационный переход.

Известно, что в водных растворах в кислой области pH макромолекулы ПМАК существуют в специфических свернутых конформациях. Согласно модели компактной структуры ПМАК, предложенной в работе [22], взаимодействие гидрофобных метильных групп приводит к их слипанию и образованию так называемых «шпилек», на поверхности которых располагаются карбоксильные группы. Процесс образования и разрушения подобной вторичной структуры ПМАК носит кооперативный характер и должен сопровождаться скачкообразным изменением адсорбционной способности макромолекул ПМАК по отношению к мономеру. Действительно, поскольку «шпильки», присутствующие в компактной структуре ПМАК, представляют собой области скопления неполярных метильных групп, то можно полагать, что они служат областями повышенной сорбции непротонированного гидрофобного мономера. Таким образом, с одной стороны, к повышенному связыванию ВП ведет присутствие «шпилек» в ПМАК, с другой — для связывания BPN^+ необходимо достижение достаточно высокой степени нейтрализации ПМАК, ведущей к разрушению ее компактной структуры. Можно полагать, что именно в области конформационного перехода ПМАК * реализуется одновременная и достаточно полная адсорбция обеих форм мономера, участвующих в реакции, следствием чего является резкое увеличение скорости полиреакции в узком интервале значений pH (5,5–5,8) (рисунок).

Падение скорости полимеризации ВП в области $\text{pH} < 5,5$ связано, по-видимому, с тем, что соль ПМАК·ВП в этой области pH теряет свою растворимость, образуя гель, где значительно понижается подвижность мономера.

Таким образом, если адсорбция на матрице протонированного мономера обеспечивает возможность возникновения кинетического матричного



Зависимость приведенной начальной скорости полимеризации ВП в присутствии поликислот от pH $[\text{матрица}]_0 = [\text{ВП}]_0 = 0,1 \text{ моль/л}, 25^\circ$

Сплошная линия — теоретическая кривая, построенная по уравнению (1); 1, 2 — экспериментальные точки, полученные при полимеризации ВП в присутствии ПАК [10] и ПМАК соответственно

* Согласно лит. данным [23], область конформационного перехода ПМАК зависит от природы нейтрализующего агента.

эффекта, то адсорбция непротонированного мономера регулирует величину этого эффекта.

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

Поступила в редакцию
7 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. A. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина*, Докл. АН СССР, **161**, 1131, 1965.
2. *V. A. Kabanov, K. V. Aliev, O. V. Kargina, T. I. Patrikeeva*, J. Polymer Sci., C **16**, 1079, 1967.
3. *V. A. Kabanov*, J. Pure and Appl. Chem., **15**, 391, 1967.
4. *В. А. Кабанов*, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 25.
5. *И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Е. Осада, М. Лескано-Брито, Ж. Реймонд, А. Н. Геоздецкий*, Высокомолек. соед., **A14**, 2462, 1972.
6. *J. Fergusson, S. Shah*, Europ. Polymer J., **4**, 343, 611, 1968.
7. *N. Shahit, J. Golden*, XXIII International Symposium on Macromolecules, Madrid, **1**, 4, 1974.
8. *A. Blumstein, S. R. Kakivaja, J. C. Salamone*, J. Polymer Sci., Polymer Letters, **12**, 651, 1974.
9. *E. Tsuchida, Y. Ocada*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **13**, 559, 1975.
10. *В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская*, Высокомолек. соед., **A13**, 348, 1971.
11. *Л. Д. Наркевич, О. В. Каргина, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., **A12**, 1817, 1970.
12. *Л. Д. Наркевич, О. В. Каргина, Л. А. Мишустина, В. И. Свергун, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., **A18**, 2353, 1976.
13. *R. Sakamoto*, Nippon Kagaku Zasshi, **83**, 386, 1962.
14. *A. Katchalsky, H. Eisenberg*, J. Polymer Sci., **6**, 145, 1951.
15. *А. Н. Геоздецкий*, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС им. А. В. Топчиева, АН СССР, 1969.
16. *W. Kern, V. V. Kalle*, B. Scherlag, Makromolek. Chem., **17**, 231, 1956.
17. *W. Kern, V. V. Kalle*, B. Scherlag, Makromolek. Chem., **32**, 37, 1959.
18. *A. Ulinska, D. Staszewska*, Raczniki Chemji, **35**, 1485, 1961.
19. *A. Packer*, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 2771, 1964.
20. *А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. Б. Рогачева, О. А. Алексина, Р. И. Калюжная, В. А. Кабанов, В. А. Каргин*, Высокомолек. соед., **A14**, 772, 1972.
21. *Г. Моравец*, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
22. *А. И. Григорьева, Л. А. Волкова, О. Б. Птицын*, Высокомолек. соед., **A12**, 1363, 1970.
23. *Y. Ocada, K. Abe, E. Tsuchida*, Makromolek. Chem., **175**, 583, 1974.

THE IMPORTANCE OF MONOMER ADSORPTION BY THE MATRIX IN MATRIX POLYMERIZATION OF 4-VINYLPYRIDINE ON POLYACIDS

Kabanov V. A., Kargina O. V., Ul'yanova M. V.

Summary

The adsorption of non-polymerized analog of the monomer by various polyacids has been directly measured by the equilibrium dialysis method. It was shown that all the protonated monomer was adsorbed by the matrix independently on the polyacids nature. This fact is an experimental basis for the hypothesis about the mechanism of the matrix polymerization of 4-vinylpyridine in aqueous solutions of polymeric acids developed earlier.