

ций экранирование протонов МА, имеет наибольшую величину в направлении оси шестого порядка и максимальное перекрывание молекулярных орбиталей должно проявляться при расположении донора и акцептора «плоскость над плоскостью» [7], то молекула МА и бензольное кольцо должны иметь плоскостную ориентацию. Тем самым направление смещения сигнала протонов МА свидетельствует о том, что в комплексе двойная связь МА должна находиться вблизи бензольного кольца ВФЭ.

Следовательно, приведенные данные по исследованию электронной структуры комплекса простых ВЭ с МА показали, что донорно-акцепторное взаимодействие ВБЭ с МА осуществляется в основном за счет взаимодействия π -электронов двойных связей мономеров. В то же время при образовании комплекса ВФЭ с МА π -электроны двойной связи МА предпочтительнее взаимодействуют с π -электронами бензольного кольца эфира, что, по-видимому, приводит к неблагоприятной для сополимеризации ориентации двойных связей мономеров в комплексе.

Таким образом, перекрывание π -орбиталей двойных связей ВБЭ с МА при их комплексообразовании приводит к значительному возрастанию их реакционной способности в реакциях радикальной сополимеризации и соответственно увеличивает вклад присоединения комплексов в реакции роста полимерной цепи. Напротив, комплексообразование ВФЭ с МА за счет значительно большего взаимодействия двойной связи МА с бензольным кольцом эфира, не участвующим в полимеризации, приводит к относительно небольшому увеличению реакционной способности ВФЭ и уменьшению реакционной способности МА в радикальной сополимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kokubo T., Iwatsuh S., Yamashita Y. Macromolecules, 1968, B. 1, № 6, S. 482.
2. Шанторович П. С., Сосновская Л. Н. Изв. АН ССР. Серия химич., 1971, № 11, с. 352.
3. Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Калабина А. В., Петрова Т. Л., Стояченко И. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1794.
4. Смирнов А. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т им. А. А. Жданова, 1979, 179 с.
5. Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Ратовский Г. В., Калабин Г. А., Кушнарев Д. Ф., Петрова Т. Л., Фролов Ю. Л. Изв. АН ССР. Серия химич., 1977, № 1, с. 74.
6. Зачеславская Р. Х., Раппопорт Л. Я., Петров Г. И., Трофимов Б. А. Реакц. способн. орган. соед., 1978, т. 15, № 2, с. 163.
7. Мак-Глиин С. П. Успехи химии, 1960, т. 24, вып. 9, с. 1149.

Иркутский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
3.II.1981

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541(64+515):546.215

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*Гарапутадзе Т. М., Шумской В. И., Скурлатов Ю. И.,
Кириш Ю. Э.*

Известно, что регулирование ММ поливинилпирролидона (ПВП) при полимеризации его мономера в водном растворе достигается путем варьирования концентрации перекиси водорода в системе винилпирролидон (ВП) — амиак (или амины) — H_2O_2 [1—4]. Однако в литературе отсутствуют количественные данные о влиянии перекиси водорода на ММ ПВП и кинетику радикальной полимеризации ВП в растворителях различной природы.

Изменение ММ ПВП было обнаружено и для системы ВП — вода — H_2O_2 — ДАК [5]. Эта система, в отличие от первой, позволяет изучить кинетические закономерности радикальной полимеризации в присутствии H_2O_2 и количественно оценить влияние концентрации ее на ММ ПВП.

В данной работе проведено исследование влияния H_2O_2 на кинетику радикальной полимеризации ВП в различных растворителях с целью выяснения механизма регулирования ММ в изучаемой системе.

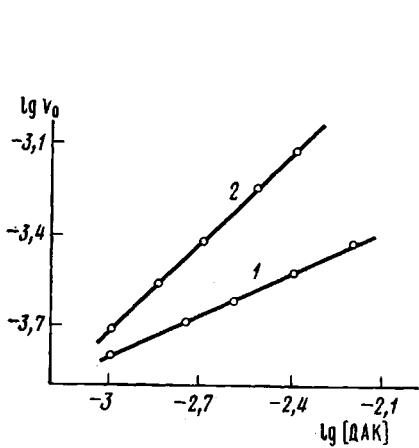


Рис. 1. Определение порядка реакции полимеризации ВП по инициатору без H_2O_2 (1) и в присутствии H_2O_2 (2). Условия реакции: 75°, изопропанол, $[\text{ВП}]=10$ вес. %, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,07$ моль/л

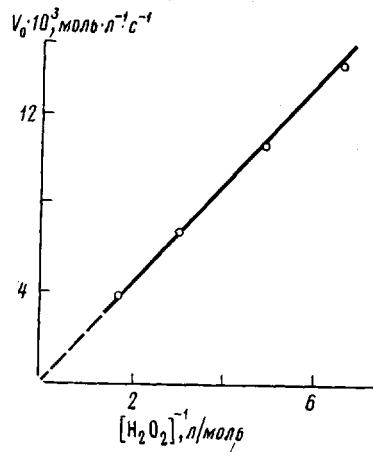


Рис. 2. Влияние H_2O_2 на начальную скорость полимеризации. Условия реакции: 75°, изопропанол, $[\text{ВП}]=10$ вес. %

Для кинетических измерений использовали ВП, очищенный по способу, описанному в работе [6], с $T_{\text{кип}}=80^\circ$ при 8 мм рт. ст. Растворителями служили изопропанол марки х. ч. и вода, специально очищенная от следовых количеств ионов металлов на колонке со смешанным слоем ионитов из КУ-2 в H^+ и АВ-17 в OH^- -форме.

Содержание ионов металлов в очищенной воде устанавливали кинетическим методом по скорости окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом [7]. Концентрацию ионов Fe^{+3} в воде с ВП варьировали введением различных объемов разбавленного раствора (10^{-4} моль/л) железоаммониевых квасцов.

Полимеризацию изучали дилатометрическим методом при 75° с инициатором ДАК. Была определена усадка с 1% конверсии, которая составляла 0,2%. После 10–15%-ного превращения из реакционной среды выделялся полимер. В случае применения органического растворителя — изопропанола полимер осаждали из раствора в диэтиловый эфир и сушили в вакууме. Для водных растворов непрореагировавший ВП экстрагировали диэтиловым эфиром с последующим удалением воды на роторном испарителе. Затем полимер растворяли в этаноле, выделяли осаждением в диэтиловый эфир и сушили в вакууме при нагревании до 80°.

Среднечисленную \bar{M}_n полученного таким образом ПВП определяли вискозиметрическим методом с использованием формулы

$$[\eta] = 3,0 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,05} \quad [8]$$

Вязкость водных растворов ПВП измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде при $25 \pm 0,1^\circ$.

Полимеризация ВП в органическом растворителе. На рис. 1 приведена зависимость начальной скорости полимеризации ВП V_0 в изопропаноле от концентрации инициатора ДАК в присутствии H_2O_2 и без нее. Видно, что в присутствии H_2O_2 скорость реакции существенно уменьшается. Порядок реакции по [ДАК] в отсутствие H_2O_2 составляет 0,5, а в присутствии 0,07 моль/л H_2O_2 он увеличивается до 1.

Изменение порядка реакции по концентрации инициатора отражает изменение характера обрыва цепи по мере увеличения концентрации H_2O_2 : в отсутствие перекиси водорода обрыв квадратичный, а при высоких

$[H_2O_2]$ становится линейным. В аналитическом виде влияние H_2O_2 на скорость полимеризации ВП можно представить уравнением

$$V_i = k_{0,1} [R] [H_2O_2] + 2k_{0,2} [R]^2, \quad (I)$$

где $V_i = 2k_i [\text{ДАК}]$ – скорость инициирования, $[R] = V_0 / k_p [\text{ВП}]$ – стационарная концентрация радикалов роста цепи, k_i , $k_{0,1}$, $k_{0,2}$ и k_p – константы скорости инициирования, линейного, квадратичного обрыва и роста цепи соответственно. В условиях преобладания линейного обрыва (пропорциональной зависимости V_0 от V_i) вклад второго слагаемого в уравнение (I) пренебрежимо мал. В этом случае следует ожидать выполнения соотношения

$$V_0 = k_p V_i [\text{BII}] / k_{0,i} [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{II})$$

Это соотношение действительно выполняется (рис. 2): в координатах $V_0 - [\text{H}_2\text{O}_2]^{-1}$ зависимость V_0 от добавок перекиси водорода спрямляется, причем при $[\text{H}_2\text{O}_2]^{-1} \rightarrow 0$ скорость стремится к нулю (передача цепи на H_2O_2 в изопропаноле практически отсутствует).

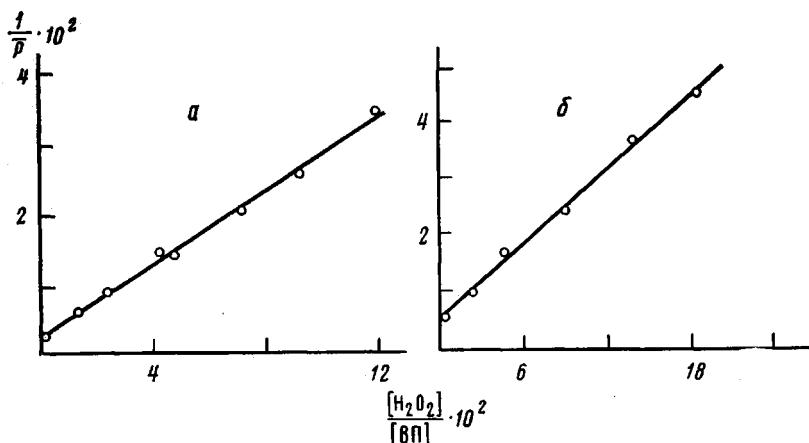


Рис. 3. Влияние H_2O_2 на среднюю степень полимеризации \bar{P} винилпирролидона при постоянной начальной скорости полимеризации ВП в изопропаноле (а) и в воде (б). Условия реакции: 75°, варъирование $[ДАК] = [ВП] = 10$ вес. %

Константу скорости реакции линейного обрыва $k_{0,1}$ на H_2O_2 в изопропаноле определяли путем варьирования концентраций H_2O_2 и ДАК таким образом, чтобы скорость полимеризации ВП V_0 оставалась постоянной при возрастании $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (рис. 3, а). Высокое значение $k_{0,1}/k_p$ (75°) = 0,33 свидетельствует о высокой вероятности отрыва атома водорода от H_2O_2 растущим радикалом. Образующийся в этой реакции радикал HO_2^- малоактивен [9], не присоединяется по двойной связи и не ведет полимеризацию ВП.

Полимеризация ВП в водном растворе. В водном растворе, как в изопропиловом спирте, в отсутствие добавок H_2O_2 порядок реакции по ДАК равен 0,5, что свидетельствует о квадратичной гибели радикалов роста. Однако добавление в реакционный раствор перекиси водорода приводит не к увеличению, а к уменьшению порядка реакции по инициатору, хотя в отсутствие ДАК реакция полимеризации не происходит. Зависимость скорости реакции от концентрации перекиси водорода также отличается от наблюдавшейся в случае изопропанола: эффект ингибирования выражен в гораздо меньшей степени.

Известно, что механизм окислительно-восстановительных реакций с участием H_2O_2 в водных растворах зависит от присутствия примесных ионов переходных металлов, главным образом, ионов железа [10]. Мы предположили, что различие качественной картины влияния H_2O_2 на кине-

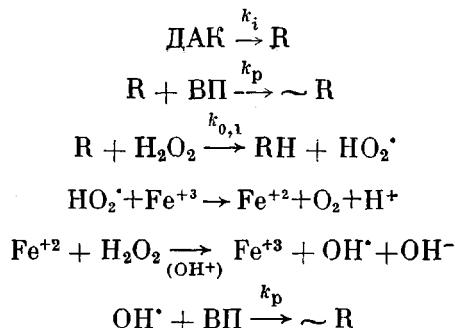
тику полимеризации ВП в воде и в изопропаноле также обусловлено влиянием примесей ионов железа.

Для проверки этого предположения было изучено влияние H_2O_2 на скорость полимеризации ВП при различной степени очистки воды от ионов железа. Брали дважды и трижды дистиллированную воду и воду с малым контролируемым содержанием ионов железа.

Содержание ионов железа в воде, моль/л	$\sim 10^{-8}$	10^{-7}	10^{-6}	$3 \cdot 10^{-5}$
Порядок реакции по $[\text{H}_2\text{O}_2]$	-0,5	-0,3	-0,2	0

Из приведенных данных следует, что порядок реакции по $[\text{H}_2\text{O}_2]$ действительно зависит от содержания ионов железа, так что при $[\text{Fe}] > 10^{-5}$ моль/л скорость полимеризации перестает зависеть от $[\text{H}_2\text{O}_2]$. По-видимому, в идеальном варианте полного отсутствия в реакционном растворе ионов железа (при тщательнейшей очистке всех исходных реагентов) характер влияния H_2O_2 должен быть таким же, как и в случае изопропилового спирта. Однако для водных растворов такая ситуация вряд ли практически осуществима. Поэтому анализ кинетики полимеризации ВП в воде следует проводить с учетом реального содержания примесных ионов железа (для монодистиллированной воды $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

Участие H_2O_2 в обрыве цепи приведет к образованию в реакционном растворе радикалов $\dot{\text{HO}}_2$, $\dot{\text{O}}_2^-$ (pK_a (25°)=4,75 [10]), обладающих как окислительными, так и восстановительными свойствами. В отсутствие ионов железа эти радикалы гибнут по реакции диспропорционирования или взаимодействуют с растущим полимерным радикалом. Ионы железа в водном растворе находятся в основном в окисленной форме (в нейтральной среде в виде микрокolloида гидроксида или в присутствии NH_3 , в виде аммиакатных комплексов). Взаимодействие $\dot{\text{O}}_2^-$ с Fe^{+3} неизбежно приведет к генерации в системе радикалов $\dot{\text{OH}}$ за счет последующей реакции Fe^{+2} с H_2O_2 . В свою очередь образование $\dot{\text{OH}}$ приведет к реиницированию процесса полимеризации ВП. Таким образом, в присутствии ионов железа реализуются сопряженные процессы полимеризации ВП и каталитического разложения H_2O_2 .



Обрыв радикалов полимерной цепи или цепи разложения H_2O_2 , определяющий характер наблюдаемых закономерностей в кинетике полимеризации ВП, зависит от содержания в системе ионов железа, концентраций H_2O_2 , ВП, NH_3 , рН, температуры. В типичных условиях (рис. 3, б) из зависимости средней степени полимеризации ПВП при постоянной начальной скорости полимеризации в воде может быть оценена величина константы передачи цепи, совпадающей в данном случае с константой скорости обрыва: $C_{\text{обр}} (75^\circ) k_0 \cdot 1/k_p = 0,25$. Эта величина в ~17 раз выше, чем полученная нами ранее при 25° [11]. Это свидетельствует о сильной температурной зависимости константы скорости линейного обрыва полимерной цепи.

Итак, механизм влияния перекиси водорода на радикальную полимеризацию ВП в органическом и водном растворах заключается в том, что

она участвует в линейном обрыве цепи, регулируя ММ ПВП; в случае водного раствора из-за наличия примесных ионов металлов H_2O_2 участвует в окислительно-восстановительных реакциях, приводящих к образованию радикалов и, тем самым, уменьшающих эффект замедления скорости полимеризации по сравнению с эффектом такого рода в случае полимеризации ВП в изопропаноле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2634259 (США).— Printed in Chem. Abstrs, 1953, 6096.
2. Пат. 2665271 (США).— Printed in Chem. Abstrs, 1954, 5555.
3. Пат. 922378 (ФРГ).— Printed in Chem. Abstrs, 1958, 19252.
4. Пат. 781783 (Великобритания).— Printed in Chem. Abstrs, 1958, 666.
5. Кирш Ю. Э., Карапутадзе Т. М., Кочергин П. М., Байрамов Ю. Ю., Шумский В. И., Скурлатов Ю. И., Ермолов А. В., Сусь Т. А., Кирсанов А. Т., Родионов В. Г. А.с. 755800 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1980, № 30.
6. Кирш Ю. Э., Карапутадзе Т. М., Байрамов Ю. Ю., Шумский В. И., Кочергин П. М., Ермолов А. В., Родионов В. Г., Кирсанов А. Т. А.с. 670 568 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1979, № 24.
7. Штамм Е. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
8. Кирш Ю. Э., Карапутадзе Т. М., Свергун В. И., Тарабакин С. В., Панов В. П. Хим.-фарм. ж., 1979, № 10, с. 119.
9. Dainton F. S., Tordoff M. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 499.
10. Козлов Ю. Н., Надеждин А. Л., Пурмаль А. П. Int. J. Chem. Kinetics, 1974, № 6, p. 383.
11. Штамм Е. В., Скурлатов Ю. И., Карапутадзе Т. М., Кирш Ю. Э., Пурмаль А. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 420.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт технологии кровезаменителей
и гормональных препаратов

Поступила в редакцию
6.II.1981

УДК 541.64:532.135

РЕОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИСУЛЬФОНА

*Куличихин С. Г., Кожина В. А., Болотина Л. М.,
Малкин А. Я.*

Изучение изменений реологических свойств реакционных масс в процессе полимеризации — важный информативный метод исследования реакций образования полимеров, использование которого позволяет связать изменение макроскопических свойств материала, таких, как вязкость модуль упругости и т. п., с кинетическими константами химического процесса. Возможности такого физико-химического подхода к изучению реакций полимеризации были продемонстрированы на примере реакций, протекающих по ионному и радикальному механизмам [1—4], причем реокинетический метод рассматривался с точки зрения решения как «прямой» задачи, т. е. количественного прогнозирования нарастания вязкости при известной кинетике реакции [1—3], так и «обратной», т. е. определения значений кинетических констант на основании измерений изменения вязкости во времени $\eta(t)$ [4].

Настоящая работа посвящена распространению реологического метода к анализу процессов образования макромолекул методом поликонденсации. Следует заметить, что в обширной обзорной и монографической литературе, посвященной проблемам поликонденсации и поликонденсационным полимерам [5—7], практически отсутствуют сведения об экспериментальных или теоретических исследованиях в области реологии реакционных масс и возможности установления количественной взаимосвязи между вязкостью и кинетическими закономерностями процесса.