

УДК 541(64+15)

О РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ И АМИНОСПИРТОВ

Нуркеева З. С., Шайхутдинов Е. М., Сеитов А. З.,
Сайкиева С. Х.

Методом радиационной полимеризации получены водорастворимые полимеры на основе моновиниловых эфиров этилен-, диэтиленгликоля и винилового эфира моноэтаноламина, содержащие реакционноспособные гидроксильные и аминогруппы в боковой цепи. Установлен радикальный механизм полимеризации и найдены абсолютные значения констант скорости роста и обрыва цепи. При проведении реакции в водных растворах установлено аномальное изменение скорости реакции и ММ полимеров в зависимости от содержания мономера.

Области применения водорастворимых полимеров в народном хозяйстве непрерывно возрастают. Однако круг доступных мономеров, используемых для синтеза, довольно узок, а ассортимент водорастворимых полимеров с комплексом ценных свойств также невелик. Особый интерес представляют водорастворимые нетоксичные полимеры, имеющие в боковых цепях реакционноспособные функциональные группы, создающие возможности для последующей их модификации, например, при получении полимеров медико-биологического назначения.

Цель данной работы — изучение основных закономерностей получения водорастворимых полимеров на основе моновиниловых эфиров этилен-(ВЭЭГ), диэтиленгликоля (ВЭДЭГ) и моноэтаноламина (ВЭМЭА) методом радиационной полимеризации. Другими методами гомополимеры на основе этих мономеров получить не удается. Так, в присутствии радикальных инициаторов в жестких условиях образуются лишь низкомолекулярные олигомеры, а при использовании кислых катализаторов — полиакетали [1, 2].

Мономеры, ВЭЭГ, ВЭДЭГ, ВЭМЭА, растворители и добавки очищали по известным методикам. Мономеры после очистки имели константы, совпадающие с литературными [3, 4]. ВЭЭГ: т. кип. 336 К/36 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4360; ВЭДЭГ: т. кип. 365 К/12 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4480; ВЭМЭА: т. кип. 387 К/700 мм рт. ст., $n_{20}^{D}=1,4382$.

В качестве источника γ -облучения при проведении радиационной полимеризации использовали установку ^{60}Co МРХ- γ -25М, кинетику реакции исследовали гравиметрическим методом.

ИК-спектры мономеров и полимеров снимали на спектрофотометрах «UR-20» и «Specord» в масле в таблетках с КВг. Содержание гидроксильных и аминогрупп оценивали по данным химического анализа. Характеристические вязкости растворов полимеров измеряли с помощью вискозиметра Уббеледе в ДМФА (ПВЭЭГ и ПВЭДЭГ) при 293 К и в воде (ПВЭМЭА) при 298 К. Средневесовые ММ определяли по методу Арчибальда с помощью ультрацентрифуги МОМ-3180 в воде при 298 К, среднечисленные ММ — по методу тепловых эффектов конденсации на приборе «Хитачи — Перкин — Элмер».

Методика проведения реакции полимеризации под действием УФ-облучения приведена в работе [5]. При определении природы инициирующих радикалов методом ЭПР в качестве спиртовой ловушки использовали 2-метил-2-нитрозопропан (МНП). Изучение спектров ЭПР проводили на приборе, аналогичном радиоспектрометру РЭ-1306.

Радиационная полимеризация ВЭЭГ, ВЭДЭГ, ВЭМЭА под действием γ -излучения в массе исследована при различных мощностях дозы и температурах. Полученные результаты представлены на рис. 1 и табл. 1. Из приведенных данных следует, что выход полимеров возрастает со временем облучения, скорость процессов увеличивается с мощностью дозы и температурой проведения реакции. Характеристические вязкости растворов полимеров с повышением температуры полимеризации и с понижени-

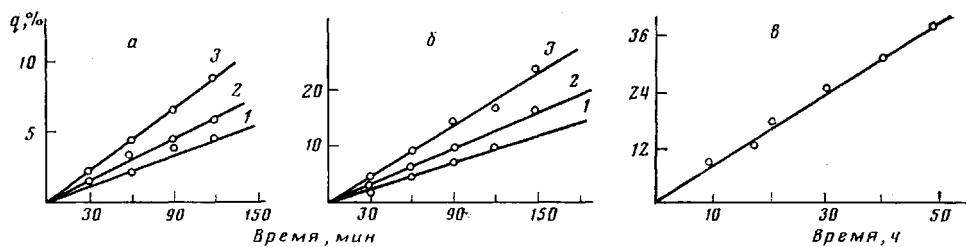


Рис. 1

103

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВЭЭГ (а), ВЭДЭГ (б) и ВЭМЭА (в) в массе при 301 К под действием γ -облучения при различных мощностях дозы. а: 1 - 137,8; 2 - 240,4; 3 - 448,7 рад·с; б: 1 - 118; 2 - 236; 3 - 471 рад·с; в: 192 рад·с

Рис. 2. ЭПР-спектры радикалов, образующихся при термораспаде ДАК, УФ-, γ -облучении ВЭЭГ, ВЭДЭГ, ВЭМЭА. [МНП] = 10^{-3} кмоль/м³. 1 и 2 - аддукты I и II

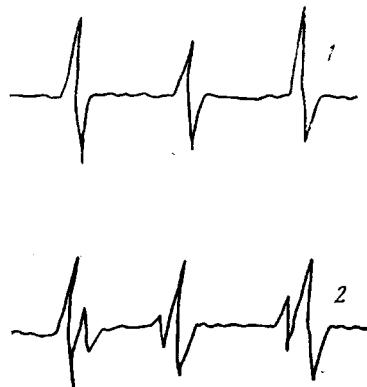


Рис. 2

ем мощности дозы возрастают. Полученные полимеры представляют собой вязкие продукты, бесцветные в случае ПВЭЭГ и ПВЭДЭГ и слегка желтоватые в случае ПВЭМЭА, они растворимы в воде, спиртах, ДМФА. Количественное сохранение гидроксильных и аминогрупп в образующихся полимерах зависит от мощности дозы и суммарной конверсии. Получение полностью растворимых полимеров ВЭЭГ возможно до степеней превращения 40–50%, для ВЭМЭА – 30%; при больших степенях превращения образуются частично нерастворимые и спицкие полимеры, одновременно уменьшается содержание функциональных групп по сравнению с мономерами.

Характеристические вязкости растворов ПВЭЭГ и ПВЭДЭГ не превышали 40 см³/г, ПВЭМЭА – 19 см³/г. Средневесовые ММ для ПВЭЭГ, полученных в массе, оказались в пределах $(0,9\text{--}1,4) \cdot 10^5$, среднечисленные –

Таблица 1

Радиационная полимеризация ВЭЭГ, ВЭДЭГ, ВЭМЭА под действием γ -облучения в массе

Мономер	Мощность дозы, рад/с	T, K	$v \cdot 10^4$, кмоль/м ³ ·с	$G \cdot 10^{-3}$, молекул/100 эВ	$[\eta]$, см ³ /г
ВЭЭГ	36,2	310,5	–	2,48	32
	137,8	301,0	0,72	0,55	26
	240,4	301,0	0,89	0,40	19
	448,7	301,0	1,35	0,30	14
ВЭДЭГ	118,0	301,0	0,95	0,83	–
	148,0	321,0	1,42	1,19	21
	236,0	301,0	1,34	0,61	–
	236,0	321,0	2,21	0,86	17
	471,0	301,0	1,85	0,38	13
	471,0	321,0	2,90	0,59	15
	471,0	341,0	4,43	–	22
ВЭМЭА	192,0	301,0	0,35	0,06	19

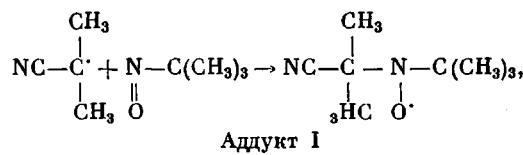
$(0,8-2) \cdot 10^4$. В ИК-спектрах полимеров в отличие от спектров мономеров отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям двойной связи $=\text{C}=\text{C}$ (1620 см^{-1}), $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($1205, 1075 \text{ см}^{-1}$), $=\text{C}$ (985 см^{-1}). В то же время полосы поглощения связанных гидроксильной и аминогрупп в области $3200-3600$ и $3300-3400 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах растворимых полимеров сохраняются, что подтверждается также результатами химического анализа: содержание гидроксильных и аминогрупп в этих полимерах остается практически неизменным (95–100%), т. е. полимеризация в этих условиях осуществляется по двойной связи.

Радикационно-химические выходы полимеров, рассчитанные для полимеризацииmonoэфиров гликолов, имеют значения $\sim(1-4) \cdot 10^3$ молекул/ $/100 \text{ эВ}$ и превышают аналогичные величины, полученные для ВЭМЭА. Это обстоятельство обусловлено, по-видимому, большей подвижностью атома водорода аминогруппы и увеличением за счет этого актов обрыва растущих цепей.

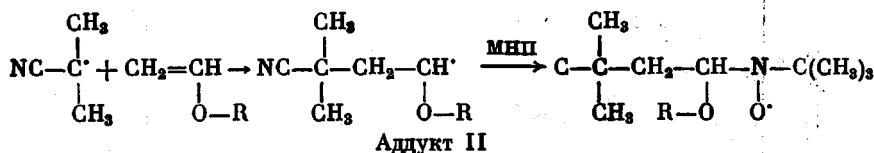
Из кинетических данных рассчитаны порядок реакции по мощности дозы и общая энергия активации. Установлено, что при полимеризации ВЭЭГ и ВЭДЭГ при 301 и 321 K имеет место половинный порядок по мощности дозы, что свидетельствует о бимолекулярном обрыве полимерных цепей. Величина энергии активации, определенная из температурной зависимости скорости полимеризации ВЭДЭГ, составляет $18,8 \text{ кДж/моль}$, что находится в пределах величин, характерных для большинства мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму в условиях радиационного инициирования.

Введение в реакционную смесь при полимеризации ВЭЭГ ингибиторов радикальных процессов бензохинона ($(5-9) \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$) и дифенилпикрилгидразила ($(1,7-7,4) \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3$) приводит к появлению на кинетических кривых индукционных периодов, продолжительность которых возрастает пропорционально концентрации ингибитора. Присутствие кислорода воздуха также несколько замедляет процесс полимеризации: скорость реакции в вакууме уменьшается от $1,01 \cdot 10^{-4}$ до $0,60 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{с}$. Характеристические вязкости растворов полимеров по сравнению с неингибицированной полимеризацией уменьшаются в 3 раза (бензохинон) и в 1,5 раза (кислород воздуха). При сополимеризации ВЭДЭГ (M_1) с акриламидом (M_2) в воднометанольных средах под действием γ -излучения обнаружено совпадение констант сополимеризации ($r_1=0, r_2=1,8 \pm 0,01$) с аналогичными величинами, полученными при инициировании с ДАК ($r_1=0, r_2=1,8 \pm 0,02$). Из совокупности полученных данных можно сделать вывод о радикальном механизме полимеризации данных мономеров под действием γ -излучения.

С целью установления природы первичных радикалов, участвующих в актах инициирования при полимеризации ВЭЭГ, ВЭДЭГ и ВЭМЭА, применяли метод ЭПР с использованием спиновой ловушки. Для всех мономеров сняты и проанализированы ЭПР-спектры в условиях термического инициирования с ДАК, фотолиза ДАК, γ -облучения (рис. 2). Спектры полученных аддуктов индивидуальны и отражают природу захваченного радикала. Спектр аддукта I, полученный при термическом инициировании с ДАК, фотолизе ДАК, представляет собой триплет от взаимодействия неспаренного электрона с ядром атома азота N^{14} (спин-1). Спектр аддукта II, полученный при термическом инициировании с ДАК, а также УФ- и γ -облучении, представляет триплет дублетов, у которого есть один β -протон, и состоит из шести компонент от дополнительного расщепления азотного триплета на ядре β -водорода (спин- $1/2$). Схему образования аддуктов можно представить следующим образом: ловушка, присутствующая в смеси с мономером и инициатором, способна легко реагировать с радикалами, образующимися из ДАК



а также после взаимодействия радикалов инициатора с мономерами



В случае γ -облучения также установлено образование аддукта II.

При концентрациях спиновой ловушки 10^{-2} – 10^{-1} кмоль \cdot м $^{-3}$ образуется только аддукт I, т. е. радикалы инициатора полностью захватываются ловушкой и не успевают присоединиться к мономеру. При термическом инициировании с ДАК и фотолизе ДАК имеет место наложение спектров обоих аддуктов, при радиационном инициировании наблюдается только спектр аддукта II. Таким образом, первичными радикалами, инициирующими рост полимерных цепей при полимеризации ВЭЭГ, ВЭДЭГ, ВЭМЭА, являются радикалы $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OR}$, где $\text{R}=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}; -(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}; -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

Для выяснения причин низкой реакционной способности моноэфиров в реакциях радикальной полимеризации в работе определены элементарные константы скорости роста k_p и обрыва k_o . Абсолютные значения констант скоростей роста и обрыва определяли из соотношений $k_p/k_o^{0,5}$ и k_p/k_o . Первое отношение находили на основании данных общих скоростей полимеризации и соответствующих скоростей инициирования. Скорость инициирования определяли методом ингибиования, используя стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпиперидин-1-оксил. Для определения значения k_p/k_o использовали метод прерывистого освещения. Среднее время жизни свободных радикалов t находили, используя теоретическую кривую и табличные данные [6], из соотношения $k_p/k_o = t(v/[M])$ рассчитывали k_p/k_o и определяли абсолютные зна-

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации ВЭЭГ и ВЭДЭГ в массе

Мономер	$T, \text{ К}$	$v \cdot 10^5, \text{ кмоль}/\text{м}^3 \cdot \text{с}$	$\frac{k_p}{k_o^{0,5}} \cdot 10^3$	$\frac{k_p}{k_o} \cdot 10^6$	k_p	$k_o \cdot 10^{-6}$	E_p	E_o
					$\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$	$\text{Дж}/\text{моль}$		
ВЭЭГ	318	0,82	3,4	2,7	$4 \pm 0,9$	$1,4 \pm 0,3$	$21,7 \pm 3,0$	$2,5 \pm 0,4$
	323	1,64	4,3	3,4	$5 \pm 1,0$	$1,5 \pm 0,3$		
	333	5,38	11,6	8,8	$15 \pm 3,0$	$1,7 \pm 0,4$		
ВЭДЭГ	318	0,65	1,9	1,6	$2 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,3$	$22,6 \pm 3,0$	$3,3 \pm 0,8$
	323	1,10	2,9	2,5	$3 \pm 0,8$	$1,4 \pm 0,3$		
	333	4,83	9,5	7,5	$12 \pm 3,0$	$1,6 \pm 0,4$		

Таблица 3

Влияние природы растворителя на радиационную полимеризацию мономеров ([ВЭЭГ]=9 кмоль/м 3 , [ВЭДЭГ]=6 кмоль/м 3 , 301 К, $I=448$ рад/с)

Мономер	Растворитель	$v \cdot 10^4, \text{ кмоль}/\text{м}^3 \cdot \text{с}$	n	m	$[\eta], \text{ см}^3/\text{г}$
ВЭЭГ	—	1,35	0,5	—	14
	Вода	2,50	0,5	1,2	26
	Диоксан	0,75	0,5	2,0	12
ВЭДЭГ	—	1,85	0,5	—	15
	Вода	2,46	0,5	1,8	28
	Вода – метанол	1,47	0,5	1,65	18
	Диоксан	1,16	0,5	1,95	14
	Этанол	1,06	0,5	2,24	13
	ДМФА	0,78	0,5	2,40	11

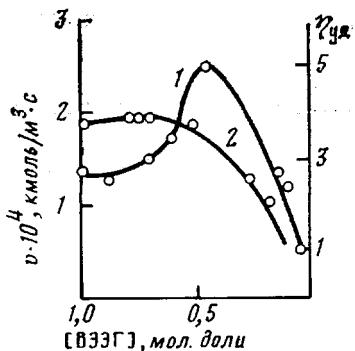


Рис. 3

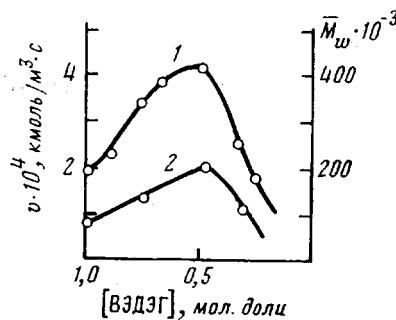


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации (1) и удельной вязкости водных растворов (2) от мольной доли ВЭЭГ в исходной смеси

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации (1) и ММ полимера (2) от мольной доли ВЭДЭГ в исходной смеси

чения констант роста и обрыва цепи (табл. 2). Из полученных данных следует, что малая реакционная способность моновиниловых эфиров гликолей в реакциях радикальной полимеризации обусловлена низкими значениями величин k_p .

В табл. 3 представлены данные по радиационной полимеризации ВЭЭГ и ВЭДЭГ в различных средах. Во всех исследованных случаях порядок реакции по мощности дозы сохраняется половинным, по мономеру меняется в пределах 1,2–2,4. Из полученных данных следует, что в указанных органических растворителях скорость реакций, а также характеристическая вязкость растворов полимеров уменьшаются по сравнению с полимеризацией в масле. Наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены образованием различного рода комплексов реагирующих частиц с молекулами растворителя, а также различным состоянием полимерных клубков, содержащих макрорадикалы в зависимости от природы реакционной среды [7].

При проведении полимеризации в водных растворах наблюдается увеличение скорости реакции в 2–2,5 раза, и зависимость скорости от относительного содержания воды в исходной смеси имеет характер кривой с максимумом при содержании воды 50 мол. % (рис. 3, 4). Обнаруженные эффекты в данном случае могут быть связаны с перераспределением поглощенной энергии между компонентами системы. Рассчитанные теоретические кривые зависимости скоростей полимеризации v_s/v_m от мольной доли мономера по формуле Багдасаряна [8] не совпадают с экспериментальными. Однако известно, что вода характеризуется низкой величиной G_r по сравнению с этанолом и ДМФА, следовательно, эффект перераспределения энергии в системе не является определяющим.

Из приведенных в табл. 4 данных следует, что v_n при полимеризации в воде и диоксане меняется незначительно по сравнению с аналогичной

Таблица 4

Значения v_n и $k_p/k_o^{0,5}$ для полимеризации ВЭЭГ в средах различной природы ($I=448$ рад/с, 301 К)

Растворитель	[ВЭЭГ], кмоль/м³	$v \cdot 10^4$, кмоль/м³·с	$v_n \cdot 10^6$, кмоль/м³·с	$k_p/k_o^{0,5} \cdot 10^8$
—	11,14	1,35	1,72	0,94
Вода	11,0	1,31	1,56	0,95
	9,0	2,50	1,91	2,01
	7,0	1,41	1,58	1,59
Диоксан	9,0	0,75	1,90	0,60

величиной в массе, а отношение $k_p/k_o^{0,5}$ возрастает в водных растворах и изменяется симбатно общей скорости процесса. При вискозиметрическом исследовании в широком интервале составов мономер – вода показано, что удельная вязкость смеси с увеличением степени разбавления монотонно уменьшается (рис. 3). Следовательно, наблюдаемые эффекты в водных растворах могут быть отнесены за счет увеличения константы скорости роста цепи, а не уменьшения k_o из-за вязкостных эффектов. Средневесовые ММ полимеров при полимеризации в водных растворах меняются аналогично изменению скорости реакции и отношению $k_p/k_o^{0,5}$.

Для моновиниловых эфиров гликолей установлено наличие межмолекулярных водородных связей и показано, что степень ассоциации растет с концентрацией мономеров [3]. В данной работе при определении молекулярной массы ВЭЭГ в воде, диоксане, бензоле методом криоскопического титрования также установлено, что в бензоле и диоксане молекулы мономера частично ассоциированы (степень ассоциации составляет соответственно 16 и 22%), в то время как в водных растворах ВЭЭГ находится в мономерной форме. Следовательно, в водных растворах происходит разрушение исходных ассоциатов моноэфиров, что сопровождается уменьшением энергии активации стадии роста цепи [7]. Другим важным фактором, определяющим особенности полимеризации в воде, может быть более рыхлая структура полимерных клубков по сравнению с органическими растворителями, что способствует увеличению доступности растущих цепей для молекул мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nowak R. M. Пат. 3328468 США // РЖХим. 1968. № 21. 21С263П.
2. Шостаковский М. Ф., Атавин А. С., Трофимов Б. А., Лавров В. И., Якубов Р. Д., Алешин М. А. А. с. 172043 СССР // Б. И. 1965. № 12. С. 76.
3. Шостаковский М. Ф., Багутев М. И., Тюлаев П. В., Матвеева А. Д. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956. № 6. С. 1105.
4. Шостаковский М. Ф., Багутев М. И., Тюлаев П. В., Матвеева А. Д. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 89. № 1. С. 93.
5. Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д., Розанова Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 10. С. 754.
6. Гладышев Г. П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата, 1964. С. 172.
7. Громов В. Ф., Хомиковский П. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 1943.
8. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. С. 299.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20.X.1985

ON RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF VINYL ETHERS OF GLYCOLS AND AMINOALCOHOLS

Nurkeeva Z. S., Shaikhutdinov Ye. M., Seitov A. Z.,
Saikieva S. Kh.

Summary

Water-soluble polymers on the basis of monovinyl ethers of ethylene-, diethylene-glycol and vinyl ether of monoethanol amine containing the reactive hydroxyl and amine groups in the side chain have been synthesized by radiation-induced polymerization method. The radical mechanism of polymerization was shown, the absolute values of rate constants of chain propagation and termination were found. In aqueous solutions the anomalous change of the rate and MM of polymers as monomer content functions were observed.