

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОКОНДЕНСАТОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И КАЛИЯ

Комаров В. С., Сергеев Г. Б.

В работе изучена возможность полимеризации мономера в присутствии эквимольного количества металла в образце, полученном вымораживанием паров компонентов на холодную поверхность. Осуществлен одностадийный синтез металлсодержащего полимера для системы акриламид – калий. Показано, что полимер состоит из мономерных звеньев карбоцепного и β -аланинного типов, причем доля звеньев карбоцепного типа невелика. Обнаружен слоистый характер упаковки полимерных цепей с расстоянием между слоями 11,19 Å. Изучена сорбционная способность полимера по *n*-пропанолу, изобутанолу и *тетр*-бутанолу.

Перспективны исследования по получению полимеров, содержащих металлы как в виде кластеров, так и в химически связанным состоянии [1, 2]. Настоящая работа посвящена получению металлсодержащего полимера с использованием метода низкотемпературной соконденсации. Идея заключается в совместной конденсации паров металла с мономером в соотношениях, близких к эквимольным, на холодную поверхность с последующей полимеризацией мономера, инициированной металлом. Исследование проводили на примере системы акриламид – калий.

Использовали акриламид квалификации ч.д.а.; калий перед использованием освобождали от окисной пленки, нагревали в вакууме 10^{-2} Па при температуре, близкой к температуре испарения до полного удаления летучих соединений. Использовали хроматографически чистые спирты без дополнительной очистки.

Эксперименты проводили в вакуумном реакторе при давлении 10^{-2} Па. Образцы получали совместной конденсацией паров акриламида и калия на медную полированную поверхность при 80 К. Количество акриламида, осажденного на холодную поверхность, контролировали методом ИК-спектроскопии, количество калия определяли после разогрева методом титрования. Соотношение реагентов в соконденсате было близким к эквимольному. Скорость конденсации веществ в реакторе составляла 10^{16} молекул/с·см².

Пленки образцов толщиной 5–7 мкм исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрофотометре «Perkin – Elmer» (модель 599) в области 4000–400 см⁻¹ с точностью 1 см⁻¹, а также на рентгеновском дифрактометре «Phillips» с Cu K α -излучением при 25 кВ и шагом сканирования 0,02°. Образцы при исследовании находились в вакууме на медной подложке. Скорость повышения температуры 2–3 град/мин.

Соконденсат акриламида и калия, полученный вымораживанием паров компонентов на охлажденную до 80 К поверхность, сразу после получения представлял собой фиолетовую пленку, цвет которой обусловлен присутствием металлического калия. Нагревание приводило к обесцвечиванию пленки. Температура обесцвечивания зависела от соотношения компонентов и находилась в интервале 200–280 К. Сравнение ИК-спектров соконденсата со спектром акриламида показывает, что уже при 80 К в процессе получения соконденсата происходит химическое взаимодействие калия и акриламида. При нагревании образца изменения в ИК-спектре нарастили и прекращались при температурах, близких к комнатной (рис. 1). Как видно из рис. 1, у продукта отсутствуют полосы колебаний связи C – H при двойной связи в акриламиде (819, 961 и 3070–3100 см⁻¹) [3, 4], что может служить указанием на прошедшую в образце полимеризацию.

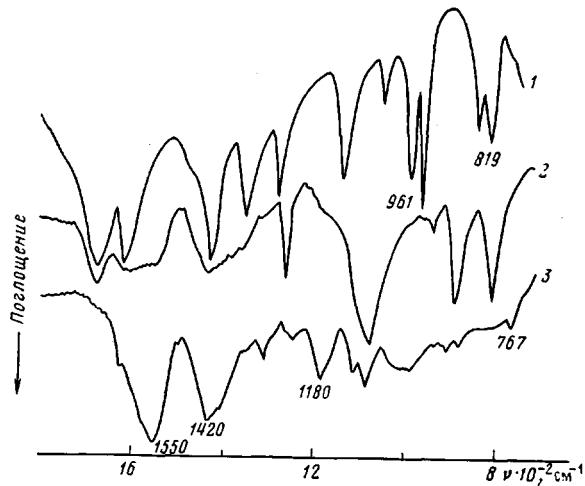


Рис. 1. ИК-спектры акриламида (1) и соконденсата акриламида с калием, нагретого до 240 (2) и 300 К (3)

Нагревание соконденсата в вакууме до 430 К не приводит к дополнительным изменениям в ИК-спектре, не наблюдалось также испарение образца. Эти данные позволяют сделать вывод о полимерной природе продукта взаимодействия акриламида и калия в соконденсате. Этот вывод подтверждается тем, что соконденсат не растворялся в таких растворителях, как хлористый метилен, четыреххлористый углерод, бензол, диэтиловый эфир, ацетон, вода, этиловый спирт. В то же время полученный нами соконденсат ацетамида и калия, подобный соконденсату акриламида и калия, но являющийся низкомолекулярным веществом, хорошо растворялся в воде и этиловом спирте.

Из литературы известно, что полимеризация акриламида может проходить как по радикальному, так и по анионному механизмам [5, 6]. Анионный механизм реализуется при инициировании полимеризации сильными основаниями, такими как алкоголяты щелочных металлов [5, 7], литийалкилы [8], щелочные металлы [9]. В нашем случае можно предполагать анионный механизм полимеризации. При этом возможно в зависимости от условий полимеризации образование карбоцепного полимера и поли- β -аланина с мономерными звеньями $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CONH}_2) -$ и $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CONH} -$ соответственно, а также смешанного полимера, содержащего звенья обоих типов [6]. Сравнение ИК-спектров соконденсата акриламида и калия с ИК-спектром полиакриламида, полученного радикальной полимеризацией [10] и представляющего собой карбоцепной полимер, с ИК-спектрами поли- β -аланина [9] и смешанного карбоцепного полимера [11] показывает, что спектр соконденсата резко отличается от них. Отличие может быть связано с присутствием калия в соконденсате. Действительно, в присутствии калия в эквимольном количестве образец должен представлять собой полиамид калия. Возможно наличие двух типов звеньев: $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CONHK}) -$ и $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CONK} -$. Из литературы известны ИК-спектры амидов щелочных металлов, в частности ацетамида натрия [12, 13], имеющие сходство со спектром соконденсата. Это проявляется прежде всего в наличии сильных полос поглощения при 1550 и 1420 cm^{-1} .

На основании литературных данных мы относим эти полосы к асимметричным и симметричным колебаниям группы NCO. В ИК-спектре ацетамида натрия присутствуют также полосы колебаний группы NH в областях 3360–3175, 1190–1160 и 783–760 cm^{-1} . Полосы поглощения при 1550, 1420 cm^{-1} и в области 1190–1160 cm^{-1} являются сильными и имеют близкую интенсивность, а полосы в области 3360–3175 и 783–760 cm^{-1} имеют среднюю интенсивность. Для соконденсата акриламида и калия, как видно из рис. 1, наблюдаются интенсивные полосы при

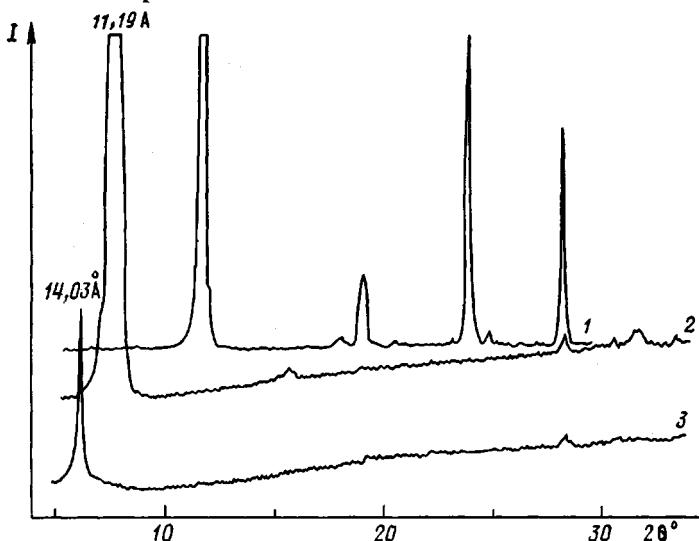


Рис. 2. Рентгенограммы акриламида (1), соконденсата акриламида с калием, нагретого до 300 К (2), в присутствии паров *n*-пропанола (3)

1550 и 1420 см⁻¹, слабая полоса при 1180 см⁻¹, очень слабая — при 767 см⁻¹ и не наблюдается поглощения при 3360—3175 см⁻¹. Отсюда следует вывод о том, что полиакриламид соконденсата состоит из двух типов звеньев, причем доля звеньев карбоцепного типа невелика.

Рентгенограмма полимера не содержала пиков рассеяния рентгеновских лучей, соответствующих акриламиду, калию, либо полимеру акриламида β-аланинного типа. Практически единственным в рентгенограмме является исключительно интенсивный пик, соответствующий межплоскостному расстоянию 11,19 Å (рис. 2). Из такой рентгенограммы следует, что образец обладает слоистой структурой с расстоянием 11,19 Å между слоями. Этот факт можно понять, если учесть, что упаковка молекул в ряде соединений щелочных и щелочноземельных металлов носит слоистый характер [14, 15].

Таким образом, совместной конденсацией паров акриламида и калия удается получить новый тип металлоконтролирующего полимера, имеющего слоистую структуру.

Одно из возможных применений полученного полимера — использование в качестве сорбента. В данном случае была изучена сорбционная способность образца на примере ряда одноатомных спиртов: *n*-пропанола, изобутанола, *трет*-бутинала. При этом обнаружили, что при одинаковом относительном давлении пара спиртов первые два сорбируются образцом гораздо эффективнее *трет*-бутинала. На рис. 3 приведены зависимости мольной доли спирта (по отношению к мономерному звену полимера), сорбированного образцом, при охлаждении соконденсата в парах спирта от 308 до 273 К. Относительное давление пара спиртов изменяется в этом температурном интервале от 0,1 до 1,0. Из рис. 3 видно, что полимер проявляет высокую и приблизительно одинаковую сорбционную способность по отношению к *n*-пропанолу и изобутанолу и практически не сорбирует в данных условиях *трет*-бутинала. В то же время в контрольных экспериментах для низкомолекулярного соконденсата ацетамида и калия мы не обнаружили заметных различий в сорбционной способности *n*-пропанола и *трет*-бутинала вплоть до относительных давлений пара 0,5—0,6. Причиной селективной сорбции могут быть различия в размерах молекул спиртов. Такое поведение характерно для сорбентов с порами молекулярных размеров [16, 17]. В связи с этим встает вопрос о механизме сорбции спиртов соконденсатом акриламида и калия.

На рис. 4 приведена изотерма сорбции для *n*-пропанола, полученная по зависимости оптической плотности полосы поглощения при 970 см⁻¹. На кривой можно выделить три участка. Начальный выпуклый участок I

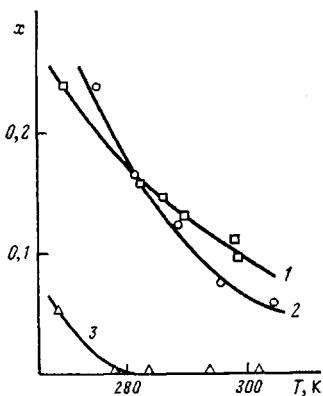


Рис. 3

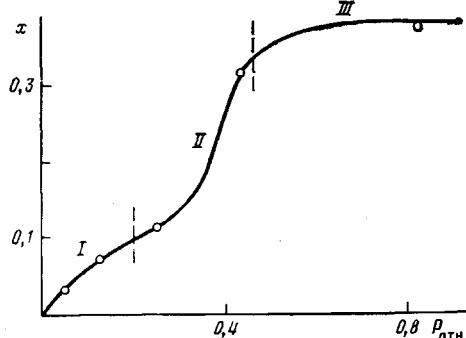


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость мольной доли сорбированного спирта x от температуры для n -пропанола (1), изобутанола (2) и трет-бутилана (3)

Рис. 4. Зависимость мольной доли x n -пропанола, сорбированного образцом при 293 К, от относительного давления $P_{\text{отн}}$

соответствует сорбции спирта без нарушения структуры полимера [16]. Участок II, начинающийся приблизительно при относительном давлении пара 0,2, соответствует набуханию полимера в парах спирта. Сорбционная способность полимера достигает предела при относительном давлении пара 0,45–0,50 (начало участка III). При сорбции n -пропанола пик рентгеновского рассеяния сместился от 11,19 Å в новое положение, соответствующее большему межплоскостному расстоянию 14,03 Å.

Совокупность данных, приведенных на рис. 4, и рентгенографического исследования позволяет полагать, что на первом этапе сорбция происходит по дефектам кристаллической решетки полимера. При относительном давлении пара более 0,2 сорбция спирта приводит к увеличению расстояния между слоями полимерной структуры вследствие внедрения в межслоевое пространство молекул спирта. Важно отметить, что на участке II сорбируется $\sim 0,25$ мольной доли n -пропанола. При близких объемах молекул n -пропанола (125 \AA^3) и мономерного звена полимера (115 \AA^3) сорбции спирта на участке II должно соответствовать увеличение объема образца на 25 %. Действительно, увеличение межплоскостного расстояния от 11,19 до 14,03 Å приводит к относительному увеличению исходного объема на 25 %.

Сорбированный спирт находится в полимере в виде алкоголята вследствие наличия равновесий: $-\text{NH}_2 + \text{ROH} \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{ROK}$, $> \text{NH}_2 + \text{ROH} \rightleftharpoons > \text{NH} + \text{ROK}$. Это следует из ИК-спектров образца, сорбирующего спирт. При этом уменьшаются полосы амида калия 1550, 1420, 1180 и 760 cm^{-1} и увеличиваются полосы поглощения в области 1600–1700 cm^{-1} , соответствующие неионизованному амиду. В то же время полоса поглощения C–O в n -пропаноле 1047 cm^{-1} при сорбции смещается к 1066 cm^{-1} , так же как это наблюдается при переходе от спиртов к их алкоголятам в случае, например, метанола, этианола [18, 19]. При вакуумировании спирт испаряется из образца практически мгновенно вследствие смещения приведенных выше равновесий в сторону спирта.

Важно отметить, что после испарения сорбированного спирта структура соконденсата не возвращается в исходное состояние, т. е. не наблюдается обратного смещения пика от 14,03 к 11,19 Å. Однако после промывки образца спиртом и удаления катионов калия с течением времени в структуре полимера происходят определенные изменения. После испарения спирта из полимерного каркаса структура полимера, как показывает рентгенограмма, остается неизменной в течение 15–20 ч. Рентгенограмма того же образца через 3–4 дня показывает, что пик при 14,03 Å исчезает, но появляется пик при $\sim 7 \text{ \AA}$, т. е. происходит уменьшение параметров кристаллической решетки полимера (рис. 5). Однако

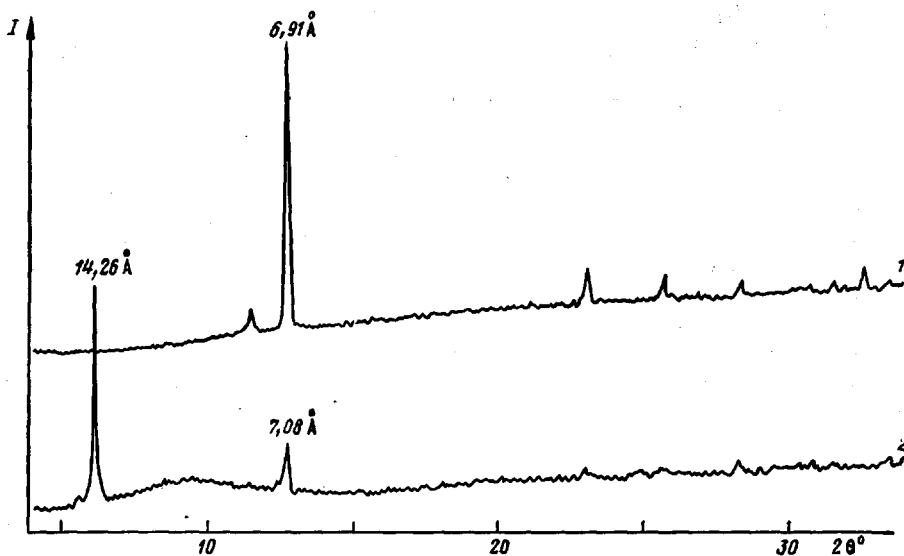


Рис. 5. Рентгенограмма полимера через три дня после получения (1) и выдержанного в жидким *n*-пропаноле 10 мин (2)

структура полимера может быть частично восстановлена, если данный образец выдержать несколько минут в жидким *n*-пропаноле. При этом уменьшается пик при $\sim 7 \text{ \AA}$ и появляется пик при $14,26 \text{ \AA}$, т. е. практически на старом месте. Важно, что в присутствии жидкого *трет*-бутина не наблюдалось восстановления структуры полимера.

Авторы искренне благодарят проф. Дж. М. Томаса за поддержку этой работы и предоставление возможности выполнить основную экспериментальную часть исследования в его лаборатории в Кембриджском университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губин С. П. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1350.
2. Помогайло А. Д., Савостьянов В. С. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 10. С. 1698.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
4. Jonathan N. // J. Molec. Spectroscopy. 1961. V. 6. P. 205.
5. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 159.
6. Ерусалимский Б. Л. Ионная полимеризация полярных мономеров. Л., 1970. С. 271.
7. Breslow D. S., Hulse G. E., Matlack A. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 14. P. 3760.
8. Четыркина Г. М., Артамонова И. Л., Кальниньш К. К., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 3. С. 150.
9. Veruck V. R., Shaka B. // Polymer Commun. 1984. V. 25. P. 363.
10. Kishore K., Santhanalakshmi K. N. // J. Macromol. Sci. Chem. 1983. V. 20. № 1. P. 23.
11. Kishore K., Santhanalakshmi K. N. // J. Macromol. Sci. Chem. 1981. V. 16. № 5. P. 941.
12. Kutzelnigg W., Heshe R. // Spectrochim. Acta. 1962. V. 18. P. 549.
13. Grispin P. D., Werner R. L. // Austral. J. Chem. 1967. V. 20. P. 2581.
14. Турова Н. Я., Поповкин Б. А., Новоселова А. В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. № 3. С. 604.
15. Wheatley P. J. // J. Chem. Soc. 1960. № 11. P. 4270.
16. Tager A. A., Цилипогтина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
17. Sfirakis A., Rogers C. E. // Polymer Preprints. 1980. V. 21. № 1. P. 177.
18. Григорьев А. И., Турова Н. Я. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. № 1. С. 98.
19. Симонов А. П., Шигорин Д. Н., Царева Г. В., Талалаева Т. В., Кочешков К. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1965. Т. 3. № 6. С. 531.

**STRUCTURE AND SORPTIONAL CAPACITY OF COCONDENSATES
ON THE BASIS OF ACRYLAMIDE AND POTASSIUM**

Komarov V. S., Sergeev G. B.

S u m m a r y

The possibility of the polymerization of a monomer in the presence of equimolar amount of a metal in the sample obtained by freezing of components vapors onto the cold surface has been studied. The one-stage synthesis of the metal-containing polymer was performed for the acrylamide-potassium system. The polymer was shown to consist of the monomer units of the carbochain (small fraction) and β -alanine type. The layered character of chains packing was observed with the 11.19 Å distance between layers. The sorptional capacity of the polymer towards *n*-propanol, isobutanol and *tert*-butanol was studied.