

УДК 541.64

© 1991 г. В. Н. Ушакова, Е. Ф. Панарин, Д. П. Кирюхин,
В. М. Мунихес, А. И. Лелюх, Н. Н. Ульянова, И. А. Барановская,
С. И. Кленин

**РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА
В МАССЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ИССЛЕДОВАНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА**

Исследован процесс радиационной полимеризации N-винилпирролидона в массе и воде. Методами вискозиметрии, ГПХ и рассеяния света определены молекулярно-массовые характеристики поливинилпирролидона в зависимости от условий проведения процесса. Построена зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы в этаноле, описываемая во всем интервале молекулярных масс уравнением Марка – Куна – Хаувинка: $[\eta] = 1,05 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.75}$, и получены значения конформационных параметров K_θ , $(\langle h \rangle^2/M)^{1/2}$, σ , A .

Поливинилпирролидон и его сополимеры находят широкое применение в текстильной, пищевой, фармакологической промышленности, косметике, при отделке бумаги и фотоматериалов. В медицине и биологии эти полимеры используют в качестве плазмозаменителя, носителей биологически активных веществ и т. д. [1]. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию полимеризации и сополимеризации N-винилпирролидона (ВП), как при инициировании с помощью вещественных инициаторов [1, 2], так и γ -излучением [3], некоторые особенности кинетики гомополимеризации ВП остались вне поля зрения исследователей.

Цель настоящей работы — исследование кинетики радиационной полимеризации в массе и водных растворах с помощью калориметрического метода, позволяющего проводить измерения скорости процесса в поле γ -излучения, а также исследование молекулярно-массовых характеристик поливинилпирролидона (ПВП) методами рассеяния света, вискозиметрии и ГПХ в зависимости от условий полимеризации.

ВП очищали перегонкой в вакууме. ВП и его водные растворы помещали в стеклянные ампулы и дегазировали. За кинетикой радиационной полимеризации ВП следили по тепловыделению с помощью калориметрической методики [4]. С этой целью калориметр с реакционной юветой располагали в камере γ -изотопной установки (источник ^{60}Co). Облучение проводили в диапазоне мощностей доз от 0,07 до 3,36 Гр/с. Скорость полимеризации и выход полимера рассчитывали с использованием значения удельной теплоты полимеризации $58,6 \pm 8,3$ кДж/моль, определенного в специальных опытах.

Выход полимера определяли также гравиметрически после осаждения в смесь ацетона с диэтиловым эфиром (1 : 1) и сушки в вакууме.

Хроматограммы получали на хроматографе «Millipore Waters GPC 11». Образцы ПВП анализировали на колонках TSK-Gel 6,6000 PW и 6,3000 PW размером $600 \times 7,5$. Скорость потока 1 мл/мин, давление 10–20 атм, инжектируемый объем 150–250 мкл, концентрация раствора 0,05–0,1 мас. %. Результаты калибровки колонок по ПВП приведены в работе [5].

Светорассеяние измеряли на фотогениодиффузометре «Sofica» при длине волны света 546 нм в интервале концентраций $c = (0,02–5,00) \cdot 10^{-2}$ г/см³, калибровка прибора по бензолу $R_{ve} = 2,32 V_{10^{-5}} \text{ см}^{-1}$. Растворы обесцвечивали центрифугированием (скорость вращения 15 000 об/мин) в течение 1 ч. Результаты обрабатывали по методу Дебая (по асимметрии рассеяния [Z]) [6]. В качестве растворителя использовали этиловый спирт — термодинамически хороший инертный растворитель для ПВП и его сополимеров. Инкременты показателя преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной юветой. Среднее значение инкремента показателя преломления $dn/dc = 0,180$.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в вискозиметре типа Оствальда, время истечения этанола $\tau_0=76$ с при 21° .

На рис. 1, а приведены калориметрические кривые радиационной полимеризации ВП в массе в ходе γ -облучения при различных мощностях дозы. Видно, что после включения γ -излучения скорость процесса достигает постоянного значения, а затем происходит ее резкое возрастание — наблюдается гель-эффект. Далее скорость уменьшается из-за расходования мономера. Максимальные значения радиационно-химических выходов полимеризации в диапазоне мощностей доз 0,07—1,58 Гр/с составляют $\approx 10^5$ моль/100 эВ.

Применение весьма чувствительной калориметрической методики измерений скорости полимеризации непосредственно в ходе реакции позволило наблюдать автоускорение полимеризации в ходе процесса при 30—40% глубинах превращения. Автоускорение обычно связывают с уменьшением константы скорости обрыва полимерных цепей при увеличении вязкости системы в результате накопления в ней полимера. К сожалению, инерционность использованной калориметрической установки ($\tau_k \approx 100$ с) не позволяет определить абсолютное значение константы скорости обрыва, поскольку характеристическое время спада скорости процесса даже на глубоких стадиях превращения мономера не превышает характеристического времени калориметрической установки.

Сопоставление измеренного с помощью калориметра при различных глубинах превращения (10—90 мас.%) тепловыделения с выходом полимера, определенного гравиметрически, позволило оценить удельную теплоту полимеризации ВП в массе $-\Delta H = 58,6 \pm 8,3$ кДж/моль. Оказалось, что практически такое же значение удельной теплоты полимеризации ВП наблюдается и при проведении полимеризации мономера в водных растворах.

Исследование полимеризации при различных мощностях дозы γ -облучения I позволило получить зависимость скорости процесса w от мощности дозы для различных глубин превращения мономера. Оказалось, что $w \sim I^{0,5}$ вплоть до весьма глубоких степеней превращения (~90%). Это свидетельствует о том, что даже на стадии гель-эффекта обрыв полимерных цепей протекает по бимолекулярному механизму.

На рис. 2 приведено изменение молекулярно-массовых характеристик полимеров в ходе процесса полимеризации ВП в массе. Видно, что с увеличением степени превращения происходит увеличение \bar{M}_w и \bar{M}_n . Наиболее заметный рост \bar{M}_n отмечен при более высоких мощностях дозы γ -облучения. Так, если при мощности дозы 0,07 Гр/с \bar{M}_n повышается от $28 \cdot 10^5$ до $3,6 \cdot 10^5$, то при мощности дозы 1,58 Гр/с — от $2 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^5$. При всех мощностях дозы \bar{M}_w возрастает до предельного значения $\approx 1 \cdot 10^6$ в области гель-эффекта. С ростом мощности дозы γ -излучения сокращается время, необходимое для достижения предельных значений \bar{M}_w . Увеличение дозы облучения сопровождается расширением ММР: при мощности дозы 0,97 Гр/с и времени облучения 10 мин $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,8$, при времени облучения 50 и 100 мин — 2,1 и 2,6 соответственно. С увеличением мощности дозы значения ММР также возрастают. Так, если при $I = 0,07$ Гр/с значение \bar{M}_w/\bar{M}_n колеблется около 2,0, то при $I = 0,97$ Гр/с около 2,5.

В отличие от полимеризации в массе полимеризация ВП в водных растворах имеет ряд особенностей. С уменьшением содержания мономера в растворе происходит существенная трансформация вида калориметрических кривых (рис. 3). Начальная скорость процесса возрастает, стадия автоускорения становится менее выраженной, полное превращение мономера в полимер достигается за меньшие времена облучения. При исходных концентрациях <30 мас.% скорость реакции после включения ионизирующего излучения растет, достигает максимума и далее уменьшается (рис. 3).

Результаты исследования молекулярно-массовых характеристик ПВП, полученного при различных концентрациях ВП в воде, приведены на рис. 4. В начале процесса \bar{M}_w и \bar{M}_n мало зависят от концентрации ВП в исходной смеси (кривые 1, 2). На глубоких степенях превращения с уве-

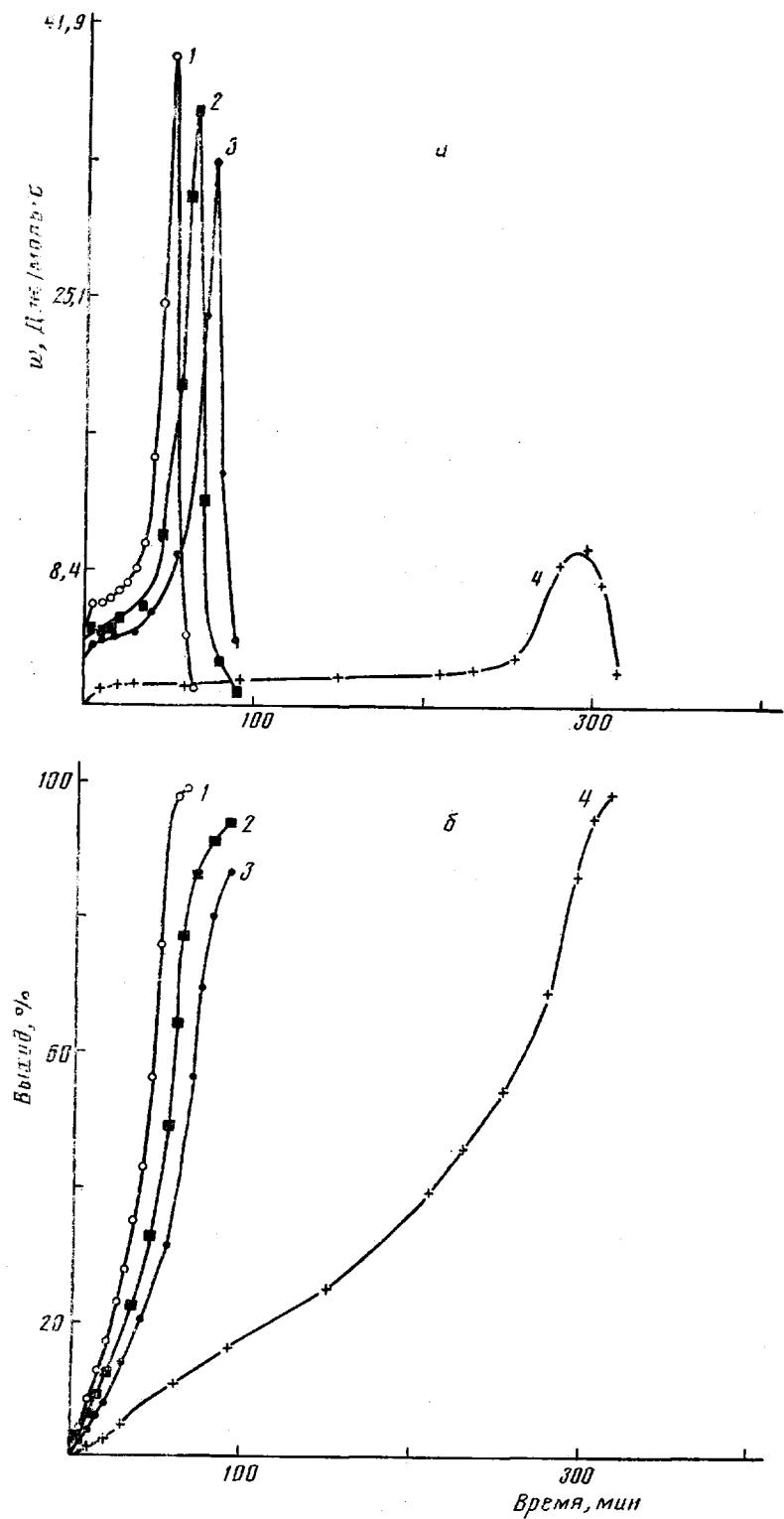


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации (калориметрические кривые) (а) и выхода ПВП (б) от времени облучения при 298 К. Мощность дозы 1,58 (1); 1,19 (2); 0,97 (3) и 0,07 Гр/с (4)

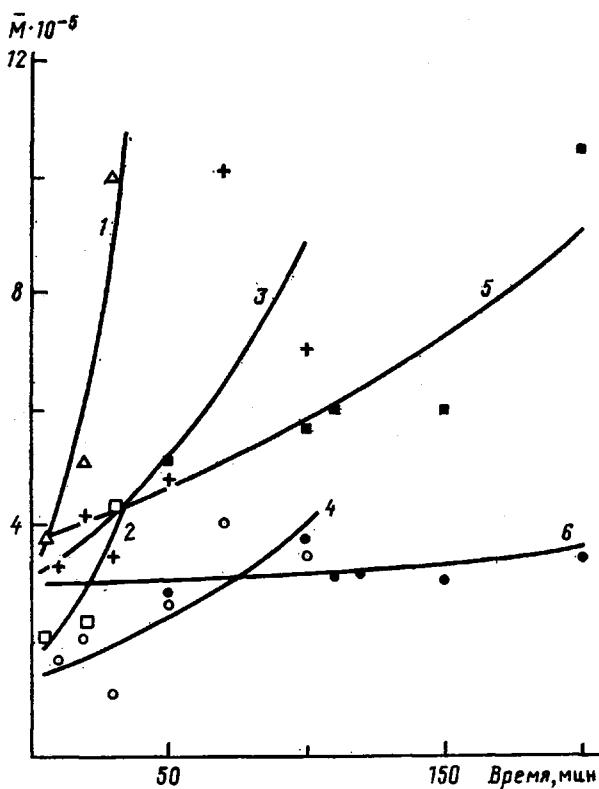


Рис. 2. Изменение молекулярно-массовых характеристик ПВП от времени облучения при 298 К. Мощность дозы 1,58 (1, 2); 0,97 (3, 4) и 0,07 Гр/с (5, 6). 1, 3, 5 — \bar{M}_w ; 2, 4, 6 — \bar{M}_n

личением концентрации ВП в исходной смеси от 20 до 70 мас. % \bar{M}_w возрастает от $9 \cdot 10^5$ до $1,5 \cdot 10^6$, а \bar{M}_n — $(3,8-7,6) \cdot 10^5$. Подобное увеличение молекулярных масс на глубоких степенях превращения связано с гель-эффектом, более ярко проявляющимся в концентрированных растворах. Следует отметить, что при полимеризации в 70%-ном водном растворе \bar{M}_w и \bar{M}_n выше, чем при полимеризации в массе (кривые 3 и 4). Молекулярно-массовое распределение практически не зависит от концентрации мономеров в исходной смеси, и его значение составляет $\approx 2,5$ при мощности дозы γ -облучения 25 Гр/с.

С целью изучения влияния условий синтеза на молекулярные характеристики и конформационные параметры ПВП ряд образцов был исследован методами рассеяния света и вискозиметрии в этаноле, поскольку, согласно литературным данным, система ПВП — этиловый спирт изучена недостаточно [7, 8]. В таблице приведены значения следующих молекулярных характеристик: средневесовой молекулярной массы \bar{M}_w , второго вириального коэффициента A_2 , среднеквадратичного радиуса инерции полимерного клубка $\langle R^2 \rangle^{1/2}$, характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса k' . ПВП исследован в 200-кратном интервале молекулярных масс ($6 \cdot 10^5 \leq \bar{M}_w \leq 1,2 \cdot 10^6$). Значения второго вириального коэффициента A_2 свидетельствуют о хорошем термодинамическом качестве растворителя и повышаются по мере уменьшения молекулярной массы, что является типичным для гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе. Все исследуемые образцы ПВП образуют истинные молекулярные растворы, стабильные во времени. По полученным значениям $[\eta]$ и \bar{M}_w построена зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ (рис. 5), описываемая во всем исследованном интервале \bar{M}_w уравнением Марка — Хаувинка следующего вида:

$$[\eta] = 1,05 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}_w^{0,75}$$

ω , Дзс/моль·с

67,0

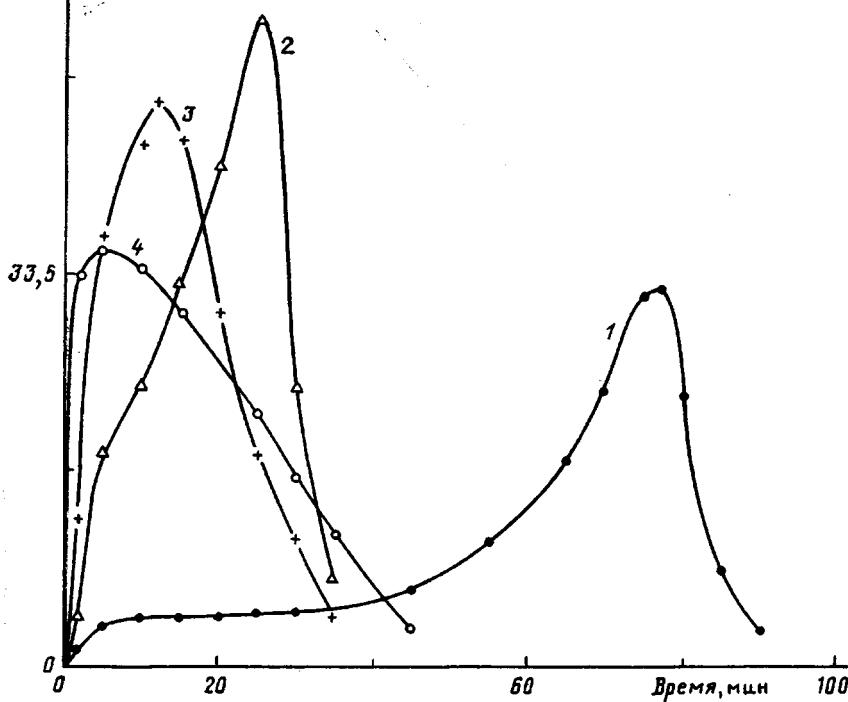


Рис. 3. Изменение скорости полимеризации ВП от времени облучения и концентрации ВП в воде 100 (1), 70 (2), 50 (3) и 30 мас.% (4). Мощность дозы 0,97 Гр/с. Температура 298 К

С целью исключения влияния объемных эффектов и определения значений невозмущенных размеров макромолекул применяли экстраполяцию Штокмайера — Фиксмана [9]

$$[\eta]/M^h = K_0 + 0,51 \cdot \Phi_0 B M^h$$

Молекулярные характеристики ПВП в этаноле при 21°

Образец, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$, см ³ /г ² ·моль	$\langle R^2 \rangle^{1/2} \cdot 10^8$, см	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	k'
1	6	26,7	—	0,080	0,50
2	10	15,8	—	0,084	1,07
3	16	11,1	—	0,150	0,48
4	16	11,0	—	0,160	0,52
5	80	10,8	—	0,580	0,22
6	130	16,2	—	0,730	0,08
7	250	11,5	350	0,970	0,30
8	270	7,1	550	1,180	0,23
9	280	6,6	500	1,290	0,19
10	400	9,5	550	1,480	0,11
11	410	6,7	550	2,180	0,28
12	450	6,6	600	1,930	0,30
13	500	9,6	550	1,780	0,28
14	630	9,3	600	2,100	0,30
15	660	7,8	600	2,510	0,29
16	780	6,1	800	2,280	0,60
17	1200	7,5	1000	3,680	0,45

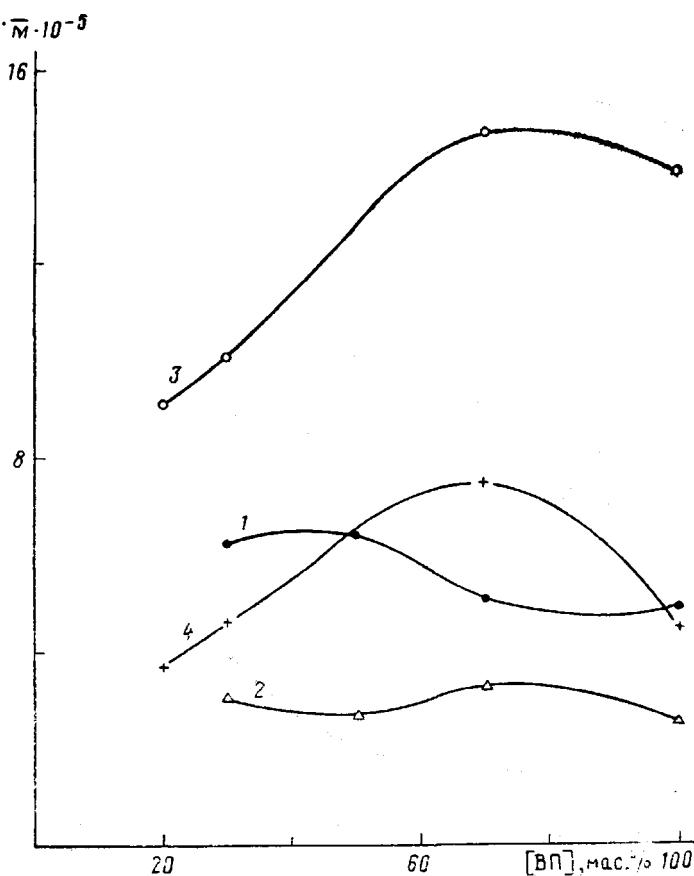


Рис. 4. Зависимость молекулярно-массовых характеристик ПВП от концентрации ВП в воде. Конверсия ВП 10 (1, 2) и 90% (3, 4). 1, 3 — \bar{M}_w , 2, 4 — \bar{M}_n . Мощность дозы 0,25 Гр/с. Температура 298 К

Получены значения следующих конформационных параметров: удельные невозмущенные размеры $K_0 = 8,48 \cdot 10^{-2}$ см³/г; $[\langle h^2 \rangle / M]^{1/2} = 6,81 \cdot 10^{-9}$ см; фактор заторможенного внутреннего вращения $\sigma = 2,34$.

Найдено значение сегмента Куна $A = (20,5 \pm 1,0)$ Å (при значении $\Phi_0 = 2,68 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; $l = 2,52 \cdot 10^{-8}$ см; $M_0 = 111$), характерное для гибкочепочных полимеров.

На графике, приведенном на рис. 5, отложены также значения $\lg[\eta]$ и $\lg \bar{M}_w$ для ряда образцов ПВП, полученных при инициировании перекисью водорода и ДАК (темные точки). Видно, что эти величины хорошо группируются вокруг зависимости Марка — Куна — Хаувинка для ПВП (прямая на рис. 5), синтезированного методом радиационной полимеризации. Это позволяет сделать вывод о том, что образцы ПВП, полученные различными методами, имеют близкие молекулярные и конформационные характеристики.

Для образца 13 (таблица) с $\bar{M}_w = 5 \cdot 10^5$ была исследована температурная зависимость характеристической вязкости в воде. Показано, что в исследованном интервале температур от 21 до 50° происходит плавное понижение значений вязкости $[\eta]$ от 1,25 до 1,16. Такое изменение можно объяснить ухудшением качества растворителя с ростом температуры [7, 8]. Для этого же образца была проанализирована зависимость характеристической вязкости от состава растворителя при варьировании состава растворителя от 100%-ного содержания этанола до 100%-ного содержания воды. Установлено, что увеличение содержания воды в этаноле приводит к монотонному понижению вязкости от 1,77 до 1,25, при этом 10%-ное содержание воды в этаноле приводит к уменьшению значения $[\eta]$ лишь на 2–3%, что входит в пределы погрешности эксперимента.

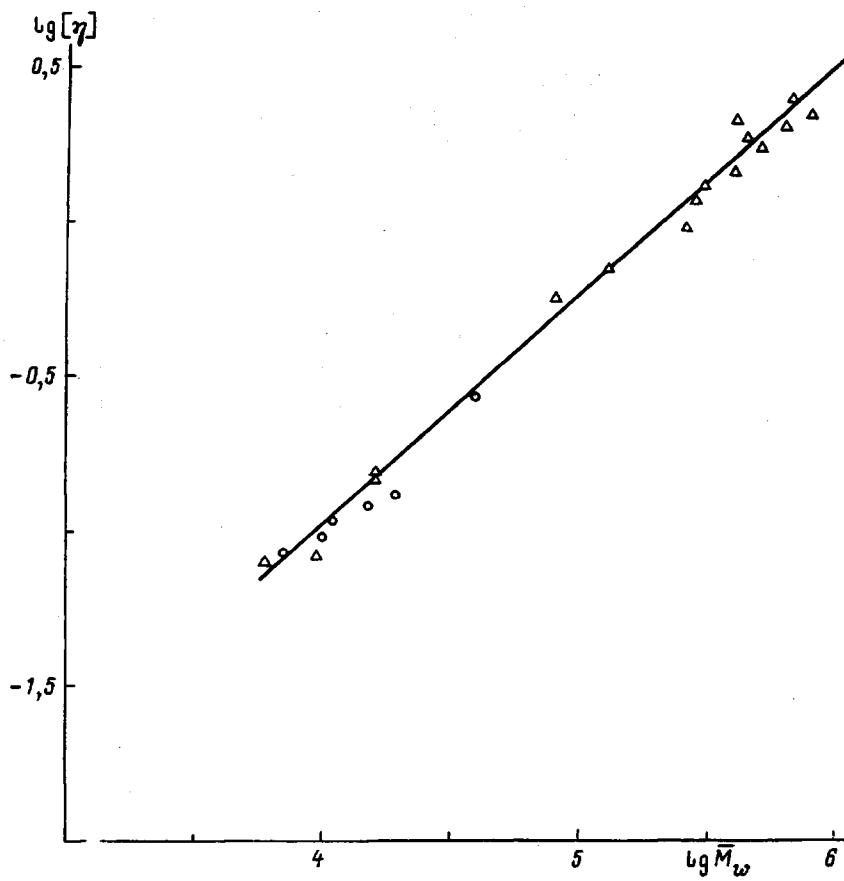


Рис. 5. Зависимость $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_w$ для ПВП в этаноле

Авторы выражают признательность К. В. Курочкину за исследование образцов ПВП методом гель-проникающей хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидельковская Ф. П. // Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М., 1970. 150 с.
2. Bamford C. H., Schofield E. S., Michael D. J. // Polymer. 1985. V. 26. № 6. P. 945.
3. Davis J. E., Senogles E. // Aust. J. Chem. 1981. V. 34. P. 1413.
4. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 723.
5. Павлов Г. М., Панарин Е. Ф., Корнеева Е. В., Курочкин К. В., Байков В. Е., Ушакова В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1190.
6. Эскин В. Е. // Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986. 288 с.
7. Бекгурев Е. А., Бакауова З. Х. // Синтетические полимеры в растворах. Алма-Ата, 1981. С. 124.
8. Брянцев Б. И., Никитина Т. Х., Панов В. П. // Хим.-фармацевт. журн. 1983. № 8. С. 1006.
9. Stockmayer W. H., Fixman M. // J. Polymer Sci. C. 1963. № 1. P. 137.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
06.12.90

V. N. Ushakova, Ye. F. Panarin, D. P. Kiryukhin, V. M. Munikhes,
A. I. Lelyukh, N. N. Ulyanova, I. A. Baranovskaya, S. I. Klenin

RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF N-VINYLPYRROLIDONE
IN BULK AND IN AQUEOUS SOLUTIONS
AND STUDY OF MOLECULAR CHARACTERISTICS
OF POLYVINYLPYRROLIDONE

S u m m a r y

Radiation-induced polymerization of N-vinylpyrrolidone in bulk and in water has been studied. Molecular mass characteristics of polyvinylpyrrolidone obtained in various conditions were determined by viscosometry, GPC and light scattering methods. The dependence of intrinsic viscosity on MM in ethanol was derived described in the all MM range by the Mark-Kuhn-Houwink equation: $[\eta] = 1.05 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.75}$ and values of conformational parameters (K_0 , $(h^2/M)^{1/2}$, σ , A) were found.