

УДК 541.64:532.77

## СИНТЕЗ ТЕРМООСАЖДАЕМЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 1993 г. И. И. Пашкин, Ю. Э. Кирш, В. П. Зубов, Т. В. Анисимова,  
И. Ф. Кузькина, Я. В. Волошина, А. В. Крылов

*Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
117571 Москва, пр. Вернадского, 86*

Поступила в редакцию 24.07.92 г.

Методом радикальной сополимеризации синтезированы сополимеры N-винилкапролактама с N-ванил-N-метилацетамидом и винилацетатом. Исследована реакция щелочного алкоголиза сополимеров N-винилкапролактама с винилацетатом в зависимости от их состава. Обнаружено замедляющее действие капролактамных звеньев на скорость реакции алкоголиза. Изучено влияние состава сополимеров на температуру их фазового разделения в воде. Установлено, что введение в состав сополимера от 6 до 66 мол. % N-винилметилацетамидных звеньев приводит к постепенному повышению НКТС от 35 до 77°C, тогда как введение от 15 до 66 мол. % винилацетатных звеньев плавно понижает НКТС с 30 до 5°C. Для сополимеров с гидроксильными группами зависимость величины НКТС от состава сополимера имеет минимум при соотношении звеньев, близком к эквимолярному.

Среди синтетических неионных водорастворимых полимеров важное место по комплексу свойств занимает поли-N-ваниламиды [1, 2]. Особый интерес из них представляет поли-N-ванилкапролактам (ПВК), отличающийся высокой комплексообразующей способностью к широкому спектру органических молекул и биологических объектов, а также способностью к осаждению в отдельную фазу из водных растворов при повышении температуры [3 - 5].

Свойства ПВК можно изменять путем сополимеризации N-винилкапролактама (ВК) с другими мономерами [6 - 8]. Однако таких работ мало и в них практически отсутствуют исследования по изучению физико-химических свойств сополимеров, и в частности влияния состава сополимеров на их способность к термоосаждению из воды.

Настоящая работа посвящена синтезу сополимеров ВК с варьируемой НКТС, для чего в качестве второго сомономера выбраны N-ванил-N-метилацетамид (ВМА) и винилацетат (ВА). Последний выбран также с учетом того, что его звенья в сополимере можно подвергать дальнейшим полимераналогичным превращениям.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВК, ВМА и ВА перегоняли соответственно при 87°C /2.0 ГПа; 92 - 94°C / 13 ГПа и 73°C;  $n_D^{20}$  = 1.5133 (ВК); 1.4827 (ВМА) и 1.3958 (ВА). n-Бутиловый спирт квалификации х. ч. перегоняли при 117°C. Метиловый спирт абсолютизировали по стандартной методике. ДАК перекристаллизовывали из этилового спирта, т. пл. 103 - 104°C.

ПВК и сополимеры получали радикальной полимеризацией в n-бутаноле при 70°C в присутствии ДАК (0.5% от массы мономера) и суммарной концентрации мономеров 50 об. %. Полимеры выделяли осаждением из раствора диэтиловым эфиром с последующим двукратным переосаждением из метанола в эфир и сушили в вакуме при 70°C до постоянной массы.

Состав сополимеров ВК-ВА определяли по элементному анализу методом ИК-спектроскопии [7] и ЯМР<sup>1</sup>Н, а сополимеров ВК-ВМА – методом ЯМР<sup>1</sup>Н из отношения площадей сигнала протонов  $-CH_2-$  в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе ВК-звена и сигнала протонов  $CH_3$ -групп в звене ВА и ВМА.

Сополимеры ВК-ВС получали щелочным алкоголизом сополимеров ВК-ВА в абсолютном метиловом спирте при 60°C. Глубину протекания реакции контролировали по ИК-спектрам и по относительному уменьшению полосы валентных колебаний C=O-групп ВА-звеньев ( $\nu = 1735 \text{ см}^{-1}$ ) к такой же полосе карбонила амидной группы ВК ( $\nu = 1630 \text{ см}^{-1}$ ).

Сополимеры осаждали из реакционной смеси диэтиловым эфиром, затем растворяли в холодной воде (5 - 10°C) и термоосаждали при 60°C. Образовавшийся осадок полимера промывали горячей водой и далее переосаждали из метилового спирта в диэтиловый эфир или смесь эфир-ацетон в зависимости от состава сополимеров.

ММ полимеров определяли методом светорассеяния в метанольных (ПВК, ВК-ВА, ВК-ВС) или водных (ВК-ВМА) растворах на фот-

Таблица 1. Сополимеризация ВК-ВА и характеристики полученных сополимеров

Содержание ВА в мономерной смеси, мол. %	Содержание ВА в сополимере, мол. %			Хим. сдвиг $-\text{CH}_2-\text{N}-$ в сополимере, м. д.	$[\eta]$ (метанол, 25°C), дл/г	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$
	элементный анализ по N	ИК-спектроскопия	ЯМР $^1\text{H}$			
93	87	88	90	4.94	0.225	37
77	66	70	67	4.71	0.315	47
59	45	43	49	4.56	0.335	59
38	37	34	36	4.44	0.420	95
14	15	16	16	4.30	0.690	215

электрическом нефелометре фирмы "Sofica" (Франция).

ИК-спектры пленок полимеров снимали на спектрофотометре "Shimadzu IR-435". Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали с помощью радиоспектрометра "Tesla BS-587".

Определение НКТС проводили визуально при концентрации полимера в воде 1 мас. %. При этой и более высоких концентрациях НКТС практически не зависит от концентрации полимера в воде.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез сополимеров на основе ВК

Состав и характеристики сополимеров ВК-ВА представлены в табл. 1. На основании данных по составу сополимеров были рассчитаны константы сополимеризации ВК и ВА по двум методам для разных степеней конверсии. В пределах ошибки эксперимента они имеют одинаковые значения:  $r_{\text{VK}} = 1.33 \pm 0.10$ ;  $r_{\text{VA}} = 0.30 \pm 0.10$  (Файнеман-Росс), конверсия до 10%;  $r_{\text{VK}} = 1.06 \pm 0.37$ ;  $r_{\text{VA}} = 0.36 \pm 0.19$  (Келен-Тюдеш), конверсия до 60%.

Значения констант несколько отличаются от таковых, приведенных в работах [6, 7] ( $r_{\text{VK}} = 0.63$ ;  $r_{\text{VA}} = 0.31$  [6] и  $r_{\text{VK}} = 2.0$ ;  $r_{\text{VA}} = 0.35$  [7]). В указанных работах состав сополимеров определяли элементным анализом [6] и ИК-спектроскопией [7].

Основываясь на том, что в настоящей работе состав сополимеров определен по трем независи-

мым методам, результаты которых оказались практически одинаковыми (табл. 1), можно полагать, что полученные нами значения констант более правильные.

Видно также (табл. 1), что увеличение доли ВА в мономерной смеси и, следовательно, в сополимерах приводит к значительному понижению ММ сополимеров.

Сополимеры ВК-ВМА (табл. 2) имеют практически одинаковые ММ из-за слабой передачи цепи на мономерную молекулу ВМА. Сополимеризацию мономеров проводили до конверсии 50% и константы сополимеризации, рассчитанные по методу Келена-Тюдеша составили  $r_{\text{VK}} = 0.46 \pm 0.09$ ;  $r_{\text{VMA}} = 0.28 \pm 0.08$ .

Для получения сополимеров ВК-ВС была проведена серия опытов с целью оптимизации условий щелочного алкоголиза. На примере сополимера ВК-ВА, содержащего 55 мол. % ВК-звеньев было найдено, что высокой степени превращения ацетатных групп в гидроксильные, при отсутствии побочных реакций, удается достигнуть при температуре 60°C и молярном соотношении щелочи и ацетатных групп, равном 0.2.

При выбранных условиях были изучены кинетические закономерности реакции алкоголиза на примере сополимеров с различным соотношением ВК- и ВА-звеньев. Для всех сополимеров реакция алкоголиза в основном завершается в течение 1 ч. Предельная концентрация неомыленных ацетатных групп в сополимерах с содержанием ВК выше 35 мол. % не превышает 4.7 - 5.1 мол. % (табл. 3). С учетом значительного избытка метанола и постоянства концентрации KOH скорость реакции на начальном этапе может быть описана уравнением псевдопервого порядка по ВА, что подтверждается линейной зависимостью экспериментальных данных в спрямляющих координатах  $\ln c_{\text{VA}}/c_{\text{VA}}^0$  от времени (рис. 1). При времени реакции более 0.5 ч линейная зависимость нарушается и степень гидролиза достигает предельного значения, которое уменьшается с ростом молярной доли ВК-звеньев в сополимере.

Таблица 2. Сополимеризация ВК-ВМА и характеристики полученных сополимеров

Содержание ВК в мономерной смеси, мол. %	Содержание ВК в сополимере, мол. %	$[\eta]$ (вода, 25°C), дл/г	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$
8	3	0.505	135
25	19	0.510	140
44	34	0.515	142
65	60	0.515	140
88	94	0.517	140

Из наклона прямолинейных участков зависимости (рис. 1) были определены константы скорости алкоголиза, относительные значения которых приведены в табл. 3. Как видно, константа возрастает по мере понижения в сополимере содержания объемных ВК-звеньев менее 50 мол. %. Присутствие этих звеньев вблизи эфирных связей стерически затрудняет протекание реакции алкоголиза. Косвенным подтверждением близкого пространственного расположения капролактамного кольца и сложноэфирной группы в соседних по цепи ВК- и ВА-звеньях является изменение хим. сдвига сигнала протонов метиленовой группы  $-\text{CH}_2-\text{N}$ -капролактамного гетероцикла для сополимеров различного состава в  $\text{CDCl}_3$  (табл. 1). При увеличении содержания ВА-звеньев от 15 до 66 мол. % наблюдается смещение этого сигнала в слабое поле от 4.30 до 4.94 м. д., что связано с дезэкранирующим действием анизотропной сложноэфирной карбонильной группы в звене ВА на  $-\text{CH}_2-\text{N}$ -группу.

#### Фазовое разделение водных растворов сополимеров

Растворимость синтезированных сополимеров в воде, как и для ПВК, зависит от температуры. Ранее было показано [3], что в водном растворе макромолекулы ПВК претерпевают конформационные превращения при повышении температуры с последующим выделением в отдельную фазу (НКТС равна 33°C).

Введение в сополимер более гидрофильного по сравнению с ВК сомономера ВМА (до 66 мол. %), как и следовало ожидать, приводит к повышению температуры фазового разделения (с 33° до 77°C). Гидрофобный сомономер ВА понижает ее до 5°C для сополимера с 66 мол. % ВА-звеньев (рис. 2).

Для сополимеров с OH-группами эта зависимость имеет иной характер. По мере возрастания в сополимере доли винилспиртовых звеньев до 50 мол. % происходит понижение НКТС до 25°C, а затем ее повышение до 52°C для сополимера, содержащего 13 мол. % ВК-звеньев (рис. 2). Такой характер кривой термоосаждения можно объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи между карбонилом ВК и гидроксильными группами, что способствует дегидратации макромолекулы и дополнительному сворачиванию в глобулу. Минимум на кривой термоосаждения как раз соответствует эквимолярному составу сополимера, при котором внутримолекулярное взаимодействие должно быть максимальным. Для этого же сополимера (55 мол. % ВК) наблюдается наименьшее изменение  $[\eta]$  в воде при повышении температуры в сравнении с другими составами сополимеров, что указывает, по-видимому, на сильную внутримолекулярную водородную связь (рис. 3). Другим подтверждением этого явления может служить эффект

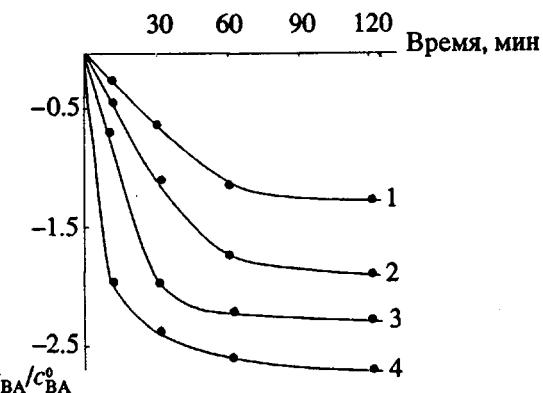


Рис. 1. Кинетика щелочного алкоголиза сополимеров ВК-ВА с содержанием ВА-групп 15 (1), 37 (2), 45 (3) и 66 мол. % (4).  $c_{\text{BA}}^0$  – исходное и  $c_{\text{BA}}$  – текущее содержание ВА-групп в сополимере.

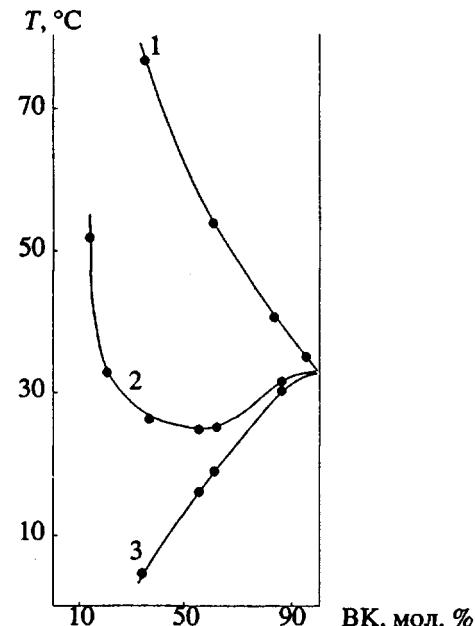


Рис. 2. Зависимость температуры фазового разделения водных растворов сополимеров ВК с ВМА (1), ВС (2) и с ВА (3). Концентрация сополимеров 1 мас. %.

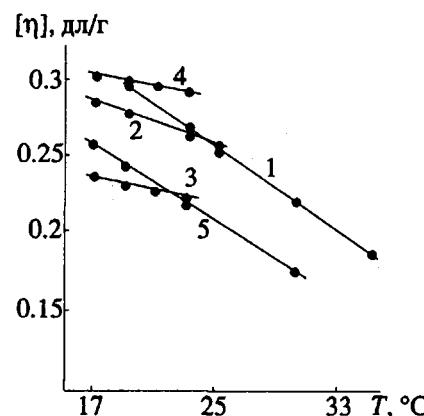


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости водных растворов сополимеров ВК-ВС от температуры. Содержание ВК в сополимере 13 (1), 34 (2), 55 (3), 66 (4) и 100 мол. % (5).

**Таблица 3. Алкоголиз сополимеров ВК-ВА и характеристики полученных сополимеров ВК-ВС**

Содержание звеньев ВА в сополимере ВК-ВА, мол. %	Содержание звеньев (мол. %) в сополимере ВК-ВС			$k_{отн}$	$\nu^*_{C=O}, \text{см}^{-1}$	[η], дл/г	
	ВС	ВА	ВК			метанол, 25°C	вода, 25°C
87	85	2	13	—	1580	—	0.262
66	61.9	4.1	34	2.33	1606	0.285	0.260
45	40.3	4.7	55	1.44	1618	0.310	0.220
37	31.9	5.1	63	0.90	1622	0.475	0.285
15	10.3	4.7	85	1.00	1630	0.500	0.390

\*Полоса поглощения карбонильной группы ВК-звена.

значительного сдвига частоты валентных колебаний карбонила ВК-звена в ИК-спектрах пленок сополимеров. Так, при увеличении количества винилспиртовых групп от 0 до 85 мол. % полоса поглощения карбонила сдвигается от 1630 до 1580 см<sup>-1</sup>.

На внутримолекулярный характер водородной связи в сополимерах указывает также то, что величина НКТС поли-N-винилкапролактама не изменяется при добавлении в его водный раствор ПВС.

Обращает на себя внимание тот факт, что сополимер ВК-ВС, содержащий 20 мол. % звеньев ВК, и ПВК (100 мол. %) имеют одну и ту же величину НКТС. Вероятно, осаждению макромолекулы сополимера (20 мол. % ВК) из воды помимо гидрофобных взаимодействий капролактамных колец, а также и самой углеводородной цепи способствуют водородные связи внутри клубка между OH- и C=O-группами.

Таким образом, в работе показано, что варьированием структуры и количества второго сомономера в сополимерах на основе N-винилкапролактама можно получать термоосаждаемые в

водных растворах полимеры с заданной температурой фазового разделения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
- Kirsh Yu. E. // Prog. Polym. Sci. 1985. V. 11. P. 283.
- Кириш Ю.Э., Сусь Т.А., Карапутадзе Т.М., Кобяков А.А., Синицына А.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2734.
- Шерстюк С.Ф., Галаев И.Ю., Савицкий А.П., Кириш Ю.Э., Березин И.В. // Биотехнология. 1987. Т. 3. № 2. С. 179.
- Markvicheva E.A., Kuz'kina I.F., Pashkin I.I., Plechko T.N., Kirsh Yu.E., Zubov V.P. // Biotechnology Techniques. 1991. V. 5. N. 3. P. 223.
- Сабей М., Дмитриева С.И., Мес А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 3. С. 243.
- Скорикова Е.Е., Карапутадзе Т.М., Овсепян А.М., Аксенов А.М., Кириш Ю.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 869.
- Сусь Т.А. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: Всесоюзный научно-исследовательский институт технологии кровезаменителей и гормональных препаратов, 1980. 123 с.

## Synthesis of Water-Soluble N-Vinyl Caprolactam-Based Copolymers and Physicochemical Properties of Their Aqueous Solutions

I. I. Pashkin, Yu. E. Kirsh, V. P. Zubov, T. V. Anisimova,  
I. F. Kuz'kina, Ya. P. Voloshina, and A. V. Krylov

Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Moscow

**Abstract** – Copolymers of *N*-vinyl caprolactam with *N*-vinyl-*N*-methylacetamide or vinyl acetate were synthesized by radical copolymerization. Alkaline alcoholysis of *N*-vinyl caprolactam – vinyl acetate copolymers was examined as a function of copolymer composition. Vinyl caprolactam units were found to inhibit the reaction. Phase separation in aqueous solutions of the copolymers was studied. Introduction of 6 to 66 mol % *N*-vinylmethylacetamide units into the copolymer resulted in a gradual increase in lower critical solution temperature from 35 to 77°C, where as incorporation of 15 - 66 mol % vinyl acetate units gradually decreased it from 30 to 5°C. For the copolymers containing hydroxy groups, the the lower critical solution temperature versus copolymer composition showed a minimum at an almost equimolar monomeric unit content.