

УДК 541.64.542.952

РОЛЬ ЦЕПНОГО СТРОЕНИЯ МАКРОМЕРА ПОЛИАМИДАМИНА В ПРОЦЕССАХ ЕГО РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 1994 г. О. В. Каргина, А. Н. Штопенко, В. А. Кабанов

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 25.10.93 г.

Изучены реакции радикальной сополимеризации макромера полиамидамина с рядом водорастворимых мономеров. Показано, что поведение макромера в этих процессах определяется относительным вкладом двух основных факторов – реакционной способностью концевой полимеризующейся группы данного макромера и его цепным строением. Влияние первого фактора доминирует в реакциях сополимеризации макромера полиамидамина с акриламидом и акриловой кислотой при молярном соотношении акриловой кислоты и макромера < 2.8 (рН 4.5) и при любых соотношениях реагентов в области $1.6 > \text{рН} > 6.0$. Роль цепного строения макромера оказывается определяющим фактором в процессе радикальной полимеризации акриловой кислоты в его присутствии (в интервале рН от 1.6 до 6.0), протекающей по механизму матричной полимеризации. Роль матрицы в этой системе выполняет макромер полиамидамина.

При изучении реакций сополимеризации макромера с низкомолекулярными мономерами, естественно, возникает вопрос о роли цепного строения макромера в этих процессах. В результате многочисленных исследований было установлено, что для различных макромеров, участвующих в полимеризационных процессах, это влияние проявляется в неодинаковой форме и в разной степени. Так, на радикальную сополимеризацию большинства макромеров его макромолекулярная природа практически не оказывает влияния (во всех случаях сополимеризацию макромеров проводили в условиях значительного избытка низкомолекулярного мономера) [1 - 7]. Вместе с тем в целом ряде работ полимерное строение макромера проявляется в зависимости констант сополимеризации от ММ макромера [8 - 10], химической природы сомономера [5], термодинамической совместимости цепей макромера и основной цепи сополимера [11] и т.д.

Вероятно, следует ожидать, что и для одного и того же макромера влияние этого фактора может быть различным в зависимости от условий проведения реакции, природы сомономера и т.д. (примером подобного поведения макромера служит сополимеризация акриловой кислоты (АК) с полиоксиэтиленметакрилатом в различных областях рН [5]). Именно с такой точки зрения мы исследовали реакции радикальной сополимеризации синтезированного нами макромера полиамидамина (МПАА) с рядом водорастворимых мономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МПАА синтезировали по методике [12] путем взаимодействия пиперазина с метиленбисакриламидом в водно-ацетоновой среде. Степень полимеризации МПАА определяли по данным ПМР. В работе использовали МПАА с $\bar{P}_n = 8 - 12$.

Акриламид и АК очищали по описанным методикам [13].

Сополимеризацию МПАА с акриламидом проводили в 0.09 М водном растворе при 50°C с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве инициатора (0.3 мол. %). Продукты реакции выделяли в ацетон, полученный осадок растворяли в воде и дialisировали против воды, освобождаясь таким образом от непреагировавшего макромера. Для дialisа использовали мембранны, проницаемую для макромера, что было предварительно установлено по результатам дialisа через нее модельной смеси МПАА с полиакриламидом, откуда МПАА полностью вымывался. Гомополимера МПАА в продукте реакции быть не может, поскольку в тех условиях, при которых проводилась сополимеризация, МПАА не гомополимеризуется, что было установлено в предварительных экспериментах. Состав выделенного и очищенного продукта сополимеризации контролировали на основании данных ПМР-спектроскопии.

Сополимеризацию МПАА с АК проводили в водной среде в широком интервале соотношений АК и МПАА и величин рН среды при 50°C с инициатором $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.3 мол. %). Продукт реакции либо самопроизвольно выпадал из раствора (при рН от 1.6 до 6.0 и [АК] : [МПАА] от 2.8 : 1 до

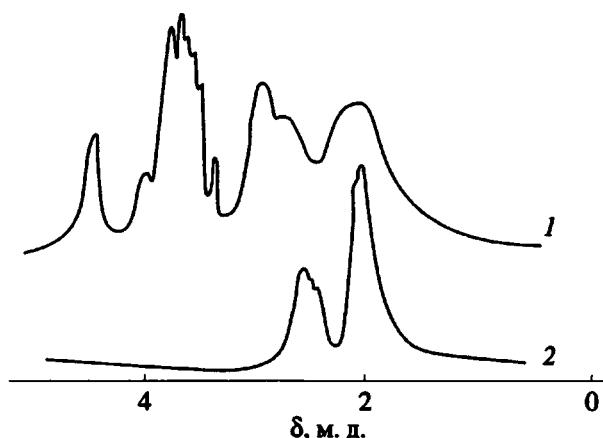


Рис. 1. ПМР-спектры сополимера МПАА с АК (1) и полиакриламида (2).

6.7 : 1), либо был высажен в ацетон, растворен в воде и отфильтрован против воды для очистки от непрореагировавшего МПАА. Состав продуктов реакции определяли по данным элементного анализа.

Скорость реакции сополимеризации МПАА с АК в области pH от 1.6 до 6.0 косвенно оценивали по увеличению оптической плотности среды D , так как по мере протекания реакции в системе накапливается водонерастворимый продукт – интерполимерный комплекс поликарболовой кислоты (ПАК) с МПАА. Для определения величин констант сополимеризации МПАА с акриламидом и АК отбирали продукты, получаемые при степенях превращения не более 10%.

Спектры ПМР снимали в растворах DCI с DSS в качестве стандарта на приборе "Tesla-70".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

МПАА, чья реакционная способность исследовалась, имеет на конце цепи реакционноспособную винильную группу, которая обеспечивает возможность его участия в процессах радикальной сополимеризации

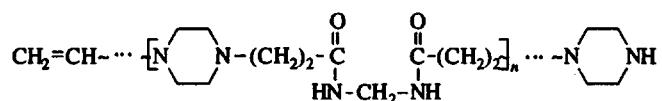


Таблица 1. Соотношение компонентов в продуктах сополимеризации МПАА (M_1) с акриламидом (M_2)

M_2/M_1	m_2/m_1	r_2
26.0	33.8	1.26
21.9	27.5	1.21
17.0	18.9	1.05
13.7	17.2	1.18
10.0	13.0	1.20
5.0	6.4	1.08

Сополимеризацию МПАА (M_1) проводили в условиях избытка низкомолекулярного мономера (M_2), т.е. в тех условиях, при которых обычно проводят сополимеризацию макромера с целью получения привитых сополимеров. В этом случае $M_2 \gg M_1$ и уравнение состава сополимера

$$m_2/m_1 = (1 + r_2 M_2/M_1)/(1 + r_1 M_1/M_2) \quad (1)$$

преобразуется в

$$m_2/m_1 = 1 + r_2 M_2/M_1. \quad (2)$$

Используя выражение (2), величину r_2 определяли графически из зависимости m_2/m_1 от M_2/M_1 .

Ранее нами была изучена радикальная сополимеризация МПАА с гидроксиэтилметакрилатом и было показано, что реакция подчиняется обычным законам радикальной сополимеризации; величина $r_2 = 2.9 \pm 0.45$ [12].

В настоящей работе мы исследовали сополимеризацию МПАА с акриламидом в водной среде при pH 8.5. Предварительно было установлено, что в этих условиях МПАА не гомополимеризуется. Составы продуктов реакции, приведенные в табл. 1, определяли по соотношению площадей сигналов групп $-\text{HN}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ в МПАА и сигналов цепи $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ полиакриламида в ПМР-спектрах продуктов (рис. 1).

Если реакционная способность МПАА в исследуемой реакции определяется главным образом реакционной способностью его винильной концевой группы, то МПАА должна вести себя здесь подобно N-замещенному акриламиду. Полученная величина r_2 , равная 1.2 ± 0.06 , действительно оказывается достаточно близка по величине к значению r_2 для сополимеризации N-изопропилакриламида с акриламидом, равному 1.0 [15]. Отсюда следует, что поведение МПАА в радикальной сополимеризации с акриламидом определяется в основном химической природой его концевой полимеризующейся группы, а наличие объемного цепного заместителя практически никак не ощущается, как в случае сополимеризации МПАА с гидроксиэтилметакрилатом [14].

Вместе с тем в реакции сополимеризации с иным мономером – АК, обнаруживается значительное изменение в поведении МПАА. Характер протекания реакции сополимеризации МПАА с АК оказывается существенно зависимым от величины pH водного раствора компонентов, в котором проводят сополимеризацию, и соотношения компонентов. МПАА и ПАК образуют водонерастворимый интерполимерный комплекс (ИПК) в области pH от 1.6 до 6.0 (соотношение компонентов в этом ИПК при pH 4.5 составляет [ПАК] : [МПАА] = 4 : 1). Если сополимеризация МПАА с АК проводится при некотором значении pH, лежащим в пределах этого интервала, то продуктом быстро протекающей реакции является самопроизвольно осаждающийся ИПК того же состава, что и ИПК, образо-

ванный МПАА и ПАК при данном pH среды. Равенство составов поликомплексов наблюдается тогда, когда относительное количество введенной в реакцию АК достигает величины, необходимой для образования ИПК с соответствующей стехиометрией. Дальнейшее увеличение концентрации АК на состав продукта реакции не влияет (табл. 2). Образование продукта реакции начинается практически с момента введения в раствор инициатора и завершается в течение 2 - 3 мин. В отличие от ИПК, образованного МПАА и ПАК, реакционный продукт оказывается сшитым. При этом в надосадочной жидкости никаких полимерных продуктов не обнаруживается.

Рассмотрение полученных результатов дает возможность заключить, что для исследуемой реакции характерны основные черты процесса матричной полимеризации: соответствие состава продукта реакции составу ИПК, образуемого МПАА и ПАК, и высокие скорости процесса. Отсутствие ПАК в надосадочной жидкости в тех случаях, где АК вводится в реакцию в избытке, свидетельствует о том, что в объеме раствора полимеризации АК не происходит, т.е. она протекает исключительно на МПАА-матрицах. Иначе говоря, скорость полимеризации АК оказывается существенно выше скорости полимеризации АК в объеме раствора.

Если в основе матричного эффекта лежит адсорбция матрицей мономера, то введение конкурентного ингибитора должно оказывать влияние на скорость матричной реакции. В качестве такого конкурентного ингибитора в нашем случае мы использовали уксусную кислоту и установили, что никакого влияния на скорость реакции присутствие в системе двукратного молярного избытка уксусной кислоты по отношению к АК не оказывает (рис. 2). По-видимому, реакция протекает таким образом, что в растворе начинается рост цепи, состоящей преимущественно из звеньев АК, поскольку данный мономер находится в значительном избытке. Когда она достигает длины, достаточной для образования ИПК с МПАА, дальнейший рост цепи ПАК происходит в пределах этого ИПК. Вероятно, это приводит к снижению скорости бимолекулярного обрыва радикалов ПАК и соответственно к высокой скорости матричной полимеризации, что мы и наблюдаем.

Так как МПАА содержит некоторое количество бифункционального макромера с двумя концевыми винильными группами, тот факт, что в результате реакции образуется сшитый продукт (в отличие от растворимого при pH > 6.0 ИПК МПАА-ПАК) дает возможность предположить, что МПАА не только служит матрицей для полимеризации на нем АК, но и сам включается в процесс сополимеризации с АК. В то же время участие МПАА в этом процессе в качестве сомономера практически никак не влияет ни на характер протекания реакции, ни на состав образующихся

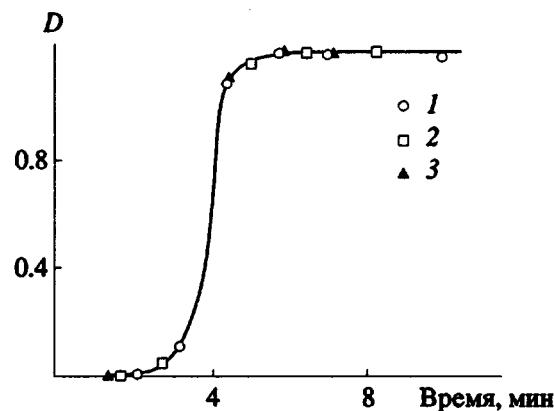


Рис. 2. Изменение оптической плотности D в процессе сополимеризации МПАА с АК при pH 4.5. МПАА с $\bar{P}_n = 10$: 1 - в отсутствие конкурентного ингибитора, 2 - в присутствии CH_3COOH ; 3 - МПАА с $\bar{P}_n = 56$ в отсутствие конкурентного ингибитора.

продуктов. Об этом свидетельствует то, что полимеризация АК в водных растворах МПАА, значительно различающихся по степени полимеризации и соответственно содержащих разное число концевых винильных групп, например, МПАА с $\bar{P}_n = 10$ и 56 при pH 4.5, протекает абсолютно идентично ($q > 95\%$ достигается в обоих случаях за 5 мин (рис. 2) и приводит к образованию одинаковых по составу продуктов реакции).

Таким образом, в описанной полимеризационной системе определяющим в поведении МПАА является наличие в его составе олигомерной цепи и ее химическая природа, а присутствие концевого винильного звена ощутимой роли не играет.

Однако описанная картина полимеризации АК в присутствии МПАА при pH от 1.6 до 6.0 относится лишь к определенному интервалу соотношений АК и МПАА. Так, матричный процесс наблюдается при $[\text{АК}] : [\text{МПАА}] = 2.8 : 1$. При меньшем относительном содержании АК в системе

Таблица 2. Состав продуктов сополимеризации МПАА и АК при pH 4.5 в зависимости от исходного соотношения реагентов

Исходное соотношение [МПАА] : [АК]	В продукте сополимеризации [МПАА] : [АК]
1 : 2.8	1 : 2.8
1 : 3.0	1 : 3.1
1 : 3.3	1 : 3.3
1 : 4.0	1 : 3.9
1 : 4.2	1 : 4.0
1 : 5.0	1 : 4.0
1 : 6.0	1 : 4.0
1 : 6.7	1 : 4.0

Таблица 3. Состав продуктов сополимеризации МПАА и АК при pH 4.5 и [АК] : [МПАА] = 2.8

M ₂ /M ₁	m ₂ /m ₁	r ₂
1.0	2.2	1.20
1.5	2.3	0.87
1.75	2.8	1.05
2.0	3.0	1.00
2.4	3.5	1.05
2.6	3.75	1.06

Таблица 4. Состав продуктов сополимеризации МПАА с АК при 6.0 < pH < 1.6

рН 1.3	рН 8.0	m ₂ /m ₁		r ₂	
		рН 1.3	рН 8.0	рН 1.3	рН 8.0
5.0	5.0	10.0	2.2	1.80	0.24
8.5	10.0	15.0	4.0	1.65	0.30
11.9	15.0	26.0	5.0	2.10	0.27
20.0	25.0	43.0	8.7	2.10	0.31
27.1	30.0	52.0	11.7	1.88	0.36
34.0	40.0	60.3	10.5	1.74	0.24

протекание реакции не сопровождается образованием осадка, а состав растворимого продукта реакции не соответствует составу продукта матричной полимеризации. При этих соотношениях компонентов система подчиняется обычным закономерностям радикальной сополимеризации. Величина константы сополимеризации МПАА (M₁) с АК (M₂) здесь составила $r_2 = 1.04 \pm 0.07$ (табл. 3).

Общую картину полимеризации АК в водных растворах в присутствии МПАА в области pH от 1.6 до 6.0 можно представить себе следующим образом. Радикалы, первоначально зарождающиеся в объеме раствора, могут приобрести способность к комплексообразованию с положительно заряженными цепями МПАА, если содержание звеньев АК в растущих цепях велико. Тогда процесс полимеризации протекает в матричном режиме. Если линейная плотность звеньев АК в исходных растущих цепях оказывается недостаточной для комплексообразования из-за разбавления звеньями МПАА, то процесс протекает в режиме обычной сополимеризации.

Подобным же образом в тех областях pH, где не происходит образования ИПК, т.е. при pH < 1.6 и pH > 6.0, наблюдается сополимеризация МПАА и АК, подчиняющаяся законам радикальной сополимеризации и ведущая к образованию соответствующих сополимеров. Константы сополимеризации, определенные для pH 1.3 и 8.0, составляют соответственно $r_2 = 1.87 \pm 0.15$ и $r_2 = 0.28 \pm 0.04$ (табл. 4). Различие в величинах констант, соответствующих разным значениям pH среды, очевидно, связано с изменениями в состоя-

нии ионизации как АК, так и МПАА, в их взаимодействии друг с другом с образованием соответствующих ионных пар, что, как известно, существенно влияет на процесс радикальной полимеризации АК и ее солей. Полученные значения величин r_2 находятся в хорошем соответствии с данными, приведенными В.А. Кабановым и Д.А. Топчиевым [15] для сополимеризации АК (M₁) и акриламида (M₂): для pH 2.17 величина $r_1 = 1.73 \pm 0.21$, для pH 6.25 – $r_1 = 0.35 \pm 0.08$. Таким образом, и в случае сополимеризации с АК (в соответствующих областях pH) активность МПАА оказывается близкой к активности акриламида, т.е. практически полностью определяется реакционной способностью концевой vinylной группы.

Исследование процессов радикальной сополимеризации МПАА позволило отчетливо выявить двойственный характер поведения этого соединения в подобных процессах: в зависимости от конкретных условий проведения реакции сополимеризации и природы сомономера поведение одного и того же макромера в одних случаях может полностью определяться природой его концевого непредельного звена, а в других – его цепным строением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie H., Sun W. Advances in Polymer Synthesis. 1985. V. 31. P. 461.
2. Masson P., Franta E., Rempp P. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 7. P. 499.
3. Kennedy J.R., Hiza M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 4. P. 1033.
4. Fukutomi T., Yokota A., Ishizu K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 2983.
5. Казанский К.С., Кубиса П., Пенчек Ст. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1360.
6. Levesque G., Moitie V., Bacle B., Deparetere P. // Polymer. 1988. V. 29. № 12. P. 2271.
7. Fritzche P., Schueider A. // Preprints of 24th IUPAC Microsymposium. Prague, 1984. P. 66.
8. Bonardi C., Boutevin B., Pietrasanta Y., Taha M. // Makromol. Chem. 1985. V. 186. № 2. P. 261.
9. Ito K., Masuda Y., Shiutani T., Yamashita Y. // Polym. J. 1983. V. 15. № 16. P. 443.
10. Mullban K., Percec V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. № 9. P. 2605.
11. Kennedy J.P., Lo C.J. // Polym. Bull. 1985. V. 13. P. 343, 441.
12. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 30, 39.
13. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. N.Y.: Wiley, 1985. V. 1. P. 182.
14. Штопенко А.Н., Шульга В.А., Штырлина Л.В., Каргина О.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2135.
15. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующих мономеров. М.: Наука, 1975. С. 58.

The Role of the Chain Structure of Polyamidamine Macromer in the Processes of Radical Copolymerization

O. V. Kargina, A. N. Shtopenko, and V. A. Kabanov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – The reactions of radical copolymerization of the polyamidamine macromer (PAAM) with a number of water-soluble monomers were studied. The behavior of the macromer in these processes is determined by the relative contribution of two main factors: the reactivity of the terminal polymerizable group of this macromer and its chain structure. The influence of the first factor predominates in the reactions of copolymerization of PAAM with acrylamide and acrylic acid (AA) at the molar ratio of AA to macromer <2.8 (pH 4.5) and at all the reagent ratios in the pH range from 1.6 to 6.0. The role of the chain structure of the macromer appears to be the determining factor in the radical polymerization of AA in the presence of this macromer ($1.6 > \text{pH} > 6.0$), which proceeds by the mechanism of the matrix polymerization. PAAM plays the role of a matrix in this system.