

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1995, том 37, № 6, с. 933 - 938

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+15):539.199

РАДИАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С АМИНОАЛКИЛАКРИЛАТАМИ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ

© 1995 г. В. Н. Ушакова, А. И. Киппер, Н. А. Афанкина, О. Е. Самарова, С. И. Кленин, Е. Ф. Панарин

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 27.04.94 г.

Методами радиационной полимеризации и реакциями в цепях синтезированы сополимеры N-винилпирролидона с 2-(N,N-диметиламино)метил- и 2-(N,N-диэтиламино)этилметакрилатами и их четвертичными аммониевыми солями, образованными при взаимодействии с RX, где $R=C_nH_{2n+1}$ ($n = 2 - 10$), $X = Cl, I$. Методами светорассеяния и вискозиметрии исследованы молекулярно-конформационные характеристики сополимеров. При увеличении длины алкильного радикала (до $n = 6$) происходит нарушение баланса внутримолекулярных взаимодействий, подавление электростатического отталкивания и "поджатие" макромолекулярного клубка, сопровождающееся уменьшением второго вириального коэффициента, характеристической вязкости и размеров макромолекулы. При $n > 6$ стерические взаимодействия боковых радикалов приводят к незначительному возрастанию характеристической вязкости и размеров макромолекул при продолжающемся уменьшении второго вириального коэффициента.

Сополимеры N-винилпирролидона (ВП) с аминоалкилакрилатами и их четвертичными аммониевыми солями обладают биологической активностью и используются в качестве носителей и модификаторов биологически активных веществ [1 - 3]. В связи с этим в ряде работ достаточно детально исследована сополимеризация ВП с 2-(N,N-диметиламино)метилметакрилатом (ДМАЭМ), 2-(N,N-диэтиламино)этилметакрилатом (ДЭАЭМ) и их аммониевыми солями под действием вещественных инициаторов [1, 2].

В настоящей работе исследовали влияние строения четвертичных аммониевых солей диметил- и диэтиламиноэтилметакрилата и условий их сополимеризации с ВП в воде на молекулярные характеристики полученных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры ВП, ДМАЭМ, ДЭАЭМ очищали двукратной перегонкой в вакууме. Четвертичные

аммониевые соли получали алкилированием ДМАЭМ и ДЭАЭМ соответствующими галоидными алкилами в среде ацетонитрила с последующей перекристаллизацией из диэтилового эфира [4]. Содержание галогенов в четвертичных солях определяли аргентометрическим методом [5]. Свойства синтезированных солей приведены в табл. 1. Облучение реакционных смесей ВП с аминоакрилатами и их четвертичными аммониевыми солями проводили на установке МРХ-γ-20 (изотоп ^{60}Co).

Поскольку для ПВП этиловый спирт является хорошим растворителем (показатель степени в уравнении Марка-Куна-Хаувинка $a = 0.75$, вторые вириальные коэффициенты $A_2 \sim 1 \times 10^{-3}$ [6], то и для сополимеров с высоким содержанием ВП для светорассеяния и вискозиметрических измерений в качестве растворителя использовали этанол. Кроме того, в спиртах, как менее полярных, чем вода, растворителях, сополимеры подобного типа менее склонны к процессам агрегации. Для

Таблица 1. Характеристики четвертичных аммониевых солей ДЭАЭМ (I) и ДМАЭМ (II)

R	Выход, %	M	T _{пл} , °C	Содержание I, %	
				теория	эксперимент
Соль I					
C ₂ H ₅	84	341	96 - 97	37.2	37.0
C ₄ H ₉	90	369	114 - 116	34.7	34.0
C ₆ H ₁₃	82	397	93 - 94	32.0	31.0
C ₈ H ₁₇	70	425	78 - 79	29.9	29.6
C ₁₀ H ₂₁	60	453	79 - 80	28.0	27.9
Соль II					
C ₂ H ₅	90	313	91 - 93	40.5	40.5
C ₄ H ₉	89	341	114 - 115	37.2	40.5
C ₆ H ₁₃	83	369	81 - 82	34.4	33.6
C ₈ H ₁₇	76	397	76 - 77	32.0	31.5
C ₁₀ H ₂₁	62	425	107 - 108	29.9	29.2

подавления полиэлектролитного набухания в спиртовые растворы сополимеров добавляли LiCl (от 0.1 до 1 М). Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в вискозиметре Оствальда со временем истечения растворителя ~100 с при

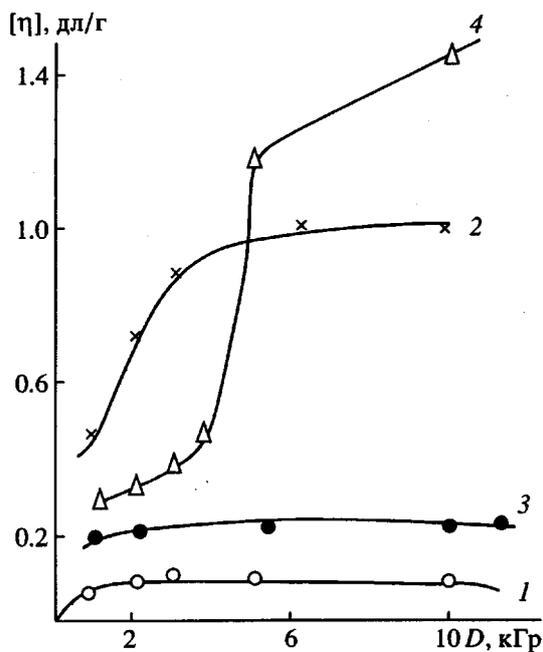


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]_{1\text{ M KCl}}^{25^\circ\text{C}}$ сополимеров ВП-ДМАЭМ · С₂Н₅И (1, 2) и ВП-ДМАЭМ · С₂Н₅И (3, 4) от дозы γ -облучения при радиационной сополимеризации в 10% (1, 3) и 30%-ном водном растворе (2, 4).

25°C. Измерения рассеяния света растворами сополимеров проводили на фотогониодиффузомере "Sofica" на углах 30° - 150° относительно направления падающего света ($\lambda = 546$ нм, вертикальная поляризация). Инкремент показателя преломления растворов определяли на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой. Обработку экспериментальных данных проводили по методу Дебая (при асимметрии рассеяния $[z] < 1.5$) и по методу Зимма [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризацию ВП с ДМАЭМ · С₂Н₅И и ВП с ДЭАЭМ · С₂Н₅И при содержании в исходной смеси 83 мол. % ВП и 17 мол. % ДМАЭМ · С₂Н₅И и ДЭАЭМ · С₂Н₅И проводили в 10% и в 30%-ных водных растворах. Найдено, что уже при дозе 2 кГр выход сополимеров превышает 70%. При этом следует отметить, что характеристическая вязкость $[\eta]$ сополимеров ВП-ДМАЭМ · С₂Н₅И и ВП-ДЭАЭМ · С₂Н₅И, полученных в 10%-ном водном растворе, мало меняется по ходу процесса и составляет 0.1 - 0.2 дл/г (рис. 1). В 30%-ном водном растворе с увеличением дозы γ -облучения от 1 до 10 кГр $[\eta]$ сополимера ВП-ДМАЭМ · С₂Н₅И возрастает от 0.46 до 0.98 дл/г, а сополимеров ВП-ДЭАЭМ · С₂Н₅И от 0.32 до 1.48 дл/г. Такой резкий рост характеристической вязкости сополимеров ВП-ДЭАЭМ · С₂Н₅И (рис. 1, кривая 4) в узком интервале доз облучения 3 - 5 кГр свидетельствует о возможности проявления гель-эффекта (эффекта Тромсдорфа) при полимеризации в этих условиях. Дальнейшее повышение концентрации

сомономеров в реакционной смеси до 50 мас. % при дозе облучения 10 кГр сопровождается увеличением $[\eta]$ сополимеров до 2.6 дл/г. При этом в случае ДЭАЭМ · C₂H₅I зависимость $[\eta]$ от концентрации сомономеров в исходной смеси при дозе облучения 10 кГр носит экстремальный характер, что, вероятно, связано с появлением разветвленных макромолекул.

Влияние длины алкильного заместителя на выход сополимеров и его молекулярные характеристики в зависимости от концентрации мономеров в исходной смеси исследовано на примере систем ВП-ДЭАЭМ · C₂H₅I и ВП-ДЭАЭМ · C₆H₁₃I (рис. 2). С увеличением концентрации сомономеров от 10 до 30 мас. % в системе ВП-ДЭАЭМ · C₆H₁₃I наблюдаются более высокие степени превращения и более высокие значения среднемолекулярных ММ, чем в системе ВП-ДЭАЭМ · C₂H₅I. Возможное объяснение различного хода зависимостей для этих систем будет дано ниже.

Свойства сополимеров подобного типа определяются дифильным характером их строения. Увеличение содержания и величины алкильных фрагментов усиливает гидрофобные взаимодействия и приводит к преодолению электростатического отталкивания между ионами (четвертичными атомами азота) и "поджатию" макромолекулярных клубков. При этом в водных растворах сополимеров наряду с внутримолекулярными происходят и межмолекулярные гидрофобные взаимодействия, которые особенно усиливаются при удлинении алкильного радикала и приводят к процессам межмолекулярной ассоциации [8].

Для более четкого выявления степени влияния длины алкильной цепи боковых радикалов на молекулярно-конформационные параметры и пове-

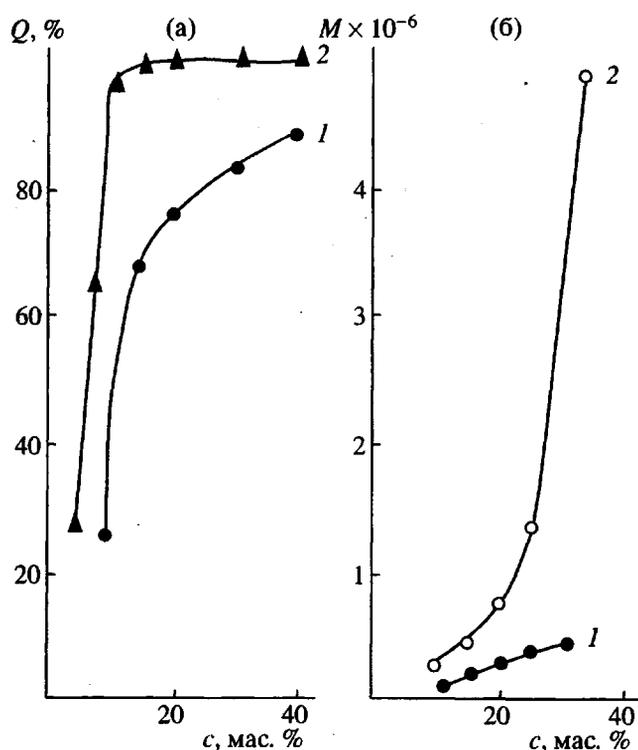


Рис. 2. Зависимость выхода (а) и ММ (б) сополимеров ВП-ДЭАЭМ · C₂H₅I (1) и ВП-ДЭАЭМ · C₆H₁₃I (2) от концентрации сомономеров в исходном растворе при дозе облучения 10 кГр.

дение растворов сополимеров ВП с четвертичными аммониевыми солями были синтезированы сополимеры ВП-ДМАЭМ и ВП-ДЭАЭМ с $M = 2.9 \times 10^5$ и 3.2×10^5 , алкилированием которых были получены сополимеры ВП-ДМАЭМ · RХ и

Таблица 2. Молекулярные характеристики сополимеров ВП (M_1) с ДЭАЭМ, ДМАЭМ и их четвертичными аммониевыми солями (M_2), полученными реакциями в цепях в 0.1 М растворе этанола

Сополимер 83 мол. % M_1 , 17 мол. % M_2	$P \times 10^{-3}$	$(\bar{R}^{-2})^{1/2}$, нм	$A_2 \times 10^4$, см ³ моль/г	$[\eta]$, дл/г	k'
ВП-ДЭАЭМ	2.6	40	3.3	0.88	0.193
ВП-ДЭАЭМ · C ₂ H ₅ I	2.5	40	3.2	0.80	0.300
ВП-ДЭАЭМ · C ₄ H ₉ I	2.6	40	2.4	0.78	0.164
ВП-ДЭАЭМ · C ₆ H ₁₃ I	2.6	30	1.9	0.77	0.286
ВП-ДЭАЭМ · C ₈ H ₁₇ I	2.8	36	1.8	0.82	0.253
ВП-ДЭАЭМ · C ₁₀ H ₂₁ I	2.5	44	1.6	0.99	0.220
ВП-ДМАЭМ	2.4	33	3.4	0.86	0.257
ВП-ДМАЭМ · C ₂ H ₅ Cl	2.5	30	3.2	0.70	0.347
ВП-ДМАЭМ · C ₄ H ₉ Cl	2.5	28	2.1	0.66	0.321
ВП-ДМАЭМ · C ₆ H ₁₃ Cl				0.63	0.277
ВП-ДМАЭМ · C ₈ H ₁₇ Cl				0.73	0.343
ВП-ДМАЭМ · C ₈ H ₂₁ Cl	2.6	28	1.3	0.76	0.186

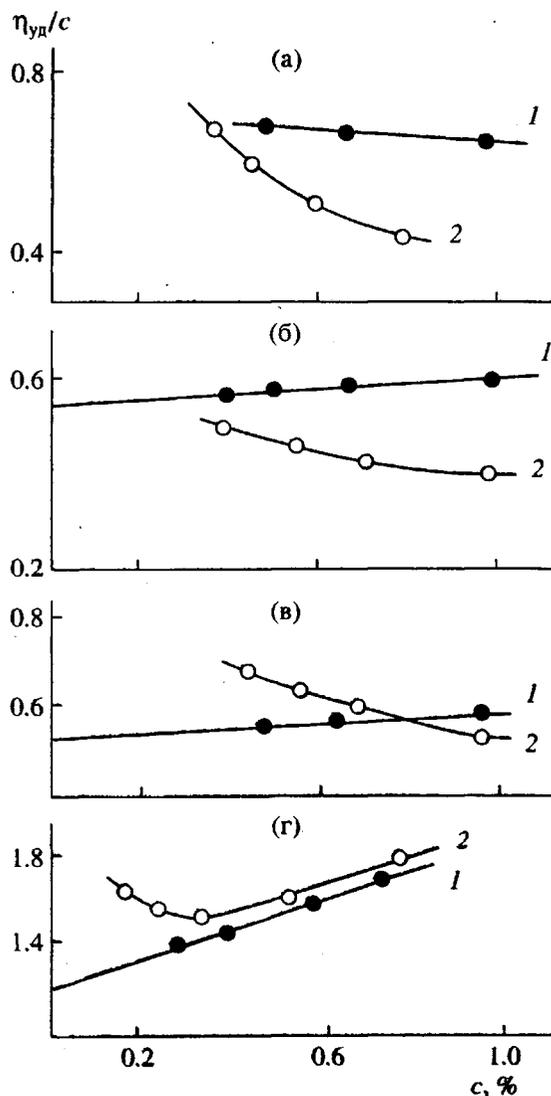


Рис. 3. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от концентрации c сополимеров ВР-ДЭАЭМ · RI в этиловом (1) и изопропиловом (2) спирте в присутствии 0.1 M LiCl для $R=C_2H_5$ (а), C_4H_9 (б), C_6H_{13} (в) и $C_{10}H_{21}$ (г).

ВР-ДЭАЭМ · RX (где $R=C_nH_{2n+1}$, $n = 2 - 10$; $X = Cl, I$). У этих сополимеров с фиксированной и сохраняющейся постоянной (по данным светорассеяния) степенью полимеризации P , одинаковым составом и распределением боковых радикалов, меняется только число метиленовых групп в алкильных звеньях боковых радикалов. Это дает возможность количественно определить влияние длины боковой группы у атома азота аминокрилатного звена на молекулярно-конформационные характеристики этих сополимеров (табл. 2).

В спиртах, как и в воде, алкилированные сополимеры, в отличие от неалкилированных, проявляют эффект полиэлектролитного набухания. В 0.1 M LiCl растворе этанола полиэлектролитные эффекты у большинства сополимеров исчезают, ис-

ключение составляет сополимер с $R=C_2H_5$ (рис. 3а, кривая 1). В изопропиловом спирте с 0.1 M NaCl для этих же образцов в том же интервале концентраций полиэлектролитное набухание сохраняется.

Такое различие в поведении связано с проявлением дифильных свойств алкилированных сополимеров в этих спиртах: взаимодействиями боковых алкильных групп и электростатическим отталкиванием заряженных аммониевых групп. При низкой ионной силе ($I = 0.1$ M LiCl) в этаноле взаимодействия неполярных алкильных групп (лиофобные взаимодействия) полностью компенсируют электростатическое отталкивание (кроме сополимера с $R=C_2H_5$), но уже недостаточно эффективны при переходе к изопропанолу — спирту с большим алифатическим фрагментом (следовательно, меньшим высаливающим эффектом по отношению к алкильным звеньям сополимера). Только для сополимеров с $R=C_{10}H_{21}$ в изопропанолу появляется линейный участок на зависимости $\eta_{уд}/c$ от c , свидетельствующий о сохранении размеров и формы макромолекул в результате компенсации гидрофобных и электростатических взаимодействий в этой области концентраций (рис. 3г, кривая 2).

Таким образом, при подавлении полиэлектролитного отталкивания увеличение длины цепей алкильных заместителей, присоединенных к азоту ДМАЭМ и ДЭАЭМ, должно приводить в растворах этилового спирта к более заметным изменениям молекулярных характеристик. В то же время алкилирование в цепях сополимеров позволяет получить число ионогенных групп и их распределение по цепи одинаковым и выявить изменение гидрофобного взаимодействия в зависимости от длины алкильного радикала на поведение макромолекулы в растворе по изменениям гидродинамических и оптических характеристик растворов. В табл. 2 представлены молекулярные параметры сополимеров ВР-ДМАЭМ и ВР-ДЭАЭМ и их четвертичных аммониевых солей с различной длиной алкильных радикалов (полученных реакциями в цепях сополимеров с $M = 2.9 \times 10^5$ и 3.2×10^5). Как видно, значения второго вириального коэффициента A_2 и параметра Хаггинса k' свидетельствуют о хорошем термодинамическом качестве системы полимер-растворитель для всех исследованных образцов ($k' = 0.2 - 0.3$ и $A_2 > 0$). Однако при увеличении длины алкильного радикала термодинамическое качество растворителя по отношению к этой части макромолекулы, следовательно, и к макромолекуле в целом, ухудшается. Это приводит к уменьшению A_2 при возрастании числа метиленовых групп n в боковых радикалах (рис. 4), следствием чего является нарушение баланса внутримолекулярных взаимодействий, подавление электростатического отталкивания, "поджатие" макромолекулярного

клубка и соответственно падение значений характеристической вязкости $[\eta]$ и размеров макромолекулы $(\bar{R}^2)^{1/2}$ (рис. 5, табл. 2).

Следует отметить, что уменьшение характеристической вязкости на 20 - 30% с ростом длины алкильной цепи $R=C_nH_{2n+1}$ при сохранении состава сополимеров наблюдалось и для водных растворов сополимеров ВП-ДМАЭМ · RI в присутствии 0.5 М KCl [1]. При значительном увеличении числа CH_2 -групп ($n > 6$) в боковом радикале падение характеристической вязкости $[\eta]$ прекращается и происходит даже незначительное ее возрастание, что, по-видимому, связано, как отмечалось выше, со стерическими эффектами взаимодействия длинных боковых углеводородных радикалов, препятствующими "поджатию" макромолекулы.

Вернемся к рис. 2а и 2б, из которых видно отличие зависимостей конверсии мономера и ММ от концентрации мономера в исходной смеси при радиационной сополимеризации ВП-ДЭАЭМ · C_2H_5I и ВП-ДЭАЭМ · $C_6H_{13}I$. Для системы ВП-ДЭАЭМ · C_2H_5I повышение степени превращения связано, по-видимому, с упоминавшимся выше эффектом снижения константы обрыва цепи при увеличении вязкости полимеризационной системы (эффект Тромсдорфа). Что касается системы ВП-ДЭАЭМ · $C_6H_{13}I$, то, как было показано выше, увеличение числа метиленовых групп в боковом радикале до $n = 6$ приводит к уменьшению характеристической вязкости сополимера ВП-ДЭАЭМ · $C_6H_{13}I$ в сравнении с сополимером ВП-ДЭАЭМ · C_2H_5I . Таким образом, резкий рост конверсии и ММ в системе ВП-ДЭАЭМ · $C_6H_{13}I$ нельзя отнести к замедлению скорости обрыва цепи за счет увеличения вязкости системы. Сопоставление молекулярных параметров синтезированных сополимеров с молекулярными параметрами линейного ПВП [6] указывает на возможность образования в случае сополимеризации ВП-ДЭАЭМ · $C_6H_{13}I$ разветвленных полимерных структур.

Действительно, для сополимеров ВП-ДЭАЭМ · C_2H_5I величина g , равная отношению характеристических вязкостей сополимера и ПВП при одинаковой степени полимеризации сравниваемых образцов близка к единице и остается практически постоянной во всем интервале полученных ММ, что свидетельствует об образовании линейных макромолекул. В случае сополимера ВП-ДЭАЭМ · $C_6H_{13}I$ величина g принимает ряд значений от 0.53 до 0.31, что однозначно свидетельствует об образовании разветвленных структур [7]. Дополнительным подтверждением этого предположения является уменьшение вторых вириальных коэффициентов, что характерно для полимеров с разветвленными структурами [7].

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы. Во-

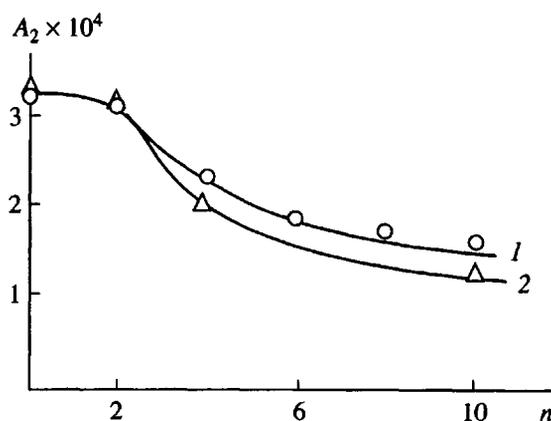


Рис. 4. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 сополимеров ВП-ДЭАЭМ · RCl (1) и ВП-ДМАЭМ · RI (2) от числа углеродных атомов n в боковом радикале $R=C_nH_{2n+1}$.

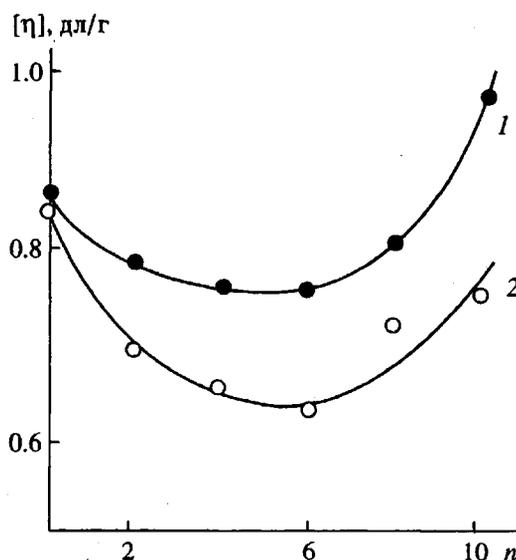


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ сополимеров ВП-ДЭАЭМ · RI (1) и ВП-ДМАЭМ · RCl (2) от числа углеродных атомов n в боковом радикале $R=C_nH_{2n+1}$.

первых, с помощью метода радиационной полимеризации можно получать сополимеры ВП с производными аминокрилатов с высокими степенями превращения в широком диапазоне ММ. Сополимеризация ВП с четвертичными аммониевыми солями в водных растворах протекает до полного исчерпания сомономеров, и состав сополимеров практически соответствует составу исходной смеси. Во-вторых, увеличение размеров гидрофобного фрагмента в сополимерах ВП с аминокрилатами заметно сказывается на конформационных характеристиках макромолекул и термодинамических параметрах их растворов. По мере роста длины алкильного радикала $R=C_nH_{2n+1}$ увеличиваются лиофобные взаимодействия,

вязкость, размеры клубка и A_2 уменьшаются; происходит компактизация клубка. При дальнейшем возрастании длины алкильной цепочки начинают сказываться стерические взаимодействия, и при той же степени полимеризации размеры клубка несколько увеличиваются, хотя значения A_2 продолжают уменьшаться. Обнаруженные изменения размеров макромолекул составляют 20 - 30%. В-третьих, различие в структуре мономерного звена четвертичных аминоакрилатов заметно проявляется при их радиационной сополимеризации с ВП. Если в случае системы ВП-ДЭАЭМ · C_2H_5I образуются линейные макромолекулы, то в системе ВП-ДЭАЭМ · $C_6H_{13}I$ образуются разветвленные структуры. Таким образом, изменение баланса гидрофильно-гидрофобных взаимодействий в полимеризационной системе оказывают существенное влияние на процесс сополимеризации. Кроме того, объяснение обнаруженного эффекта можно искать как среди процессов, связанных со структурообразованием исходных растворов мономеров [9], так и в различном механизме инициирования этих мономеров под действием γ -облучения. Предполага-

емые исследования, возможно, помогут ответить на поставленные вопросы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панарин Е.Ф., Гаврилова И.И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 31. № 4. С. 251.
2. Панарин Е.Ф., Соловский М.В., Экземпляр О.Н. // Хим.-фармацевт. журн. 1971. № 7. С. 24.
3. Аскарлов М.А., Мухитдинова Н.А., Назаров А. Полимеризация аминоалкилакрилатов. Ташкент: Фан, 1977.
4. Органикум. М.: Мир, 1979. Ч. 1. С. 275.
5. Губен-Вейль. Методы органической химии. М.: Госхимиздат, 1963.
6. Ушакова В.Н., Панарин Е.Ф., Кирюхин Д.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2151.
7. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
8. Бектуров Е.А., Бакауова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1989.
9. Батракова Е.В., Орлов Ю.Н., Егоров В.В., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 87.

Radiation-Induced Copolymerization of N-Vinylpyrrolidone with Aminoalkyl Acrylates and the Molecular Characteristics of Copolymers

V. N. Ushakova, A. I. Kipper, N. A. Afanakina, O. E. Samarova, S. I. Klenin, and E. F. Panarin

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – Copolymers of N-vinylpyrrolidone with 2-(N,N-dimethylamino)methyl and 2-(N,N-diethylamino)ethyl methacrylates and their quaternary ammonium salts, obtained by reacting the amines with RX, where $R=C_nH_{2n+1}$ ($n = 2 - 10$), $X = Cl, I$, were synthesized using radiation-induced polymerization and polymer-analogous reactions. Molecular and conformational characteristics of the synthesized copolymers were studied using light scattering and viscometry. As the length of an alkyl radical is increased to $n = 6$, the intramolecular interactions are disbalanced and electrostatic repulsion is suppressed, which results in the contraction of macromolecular coil. As a result, second virial coefficient, intrinsic viscosity, and macromolecular dimensions decrease. At $n > 6$, steric interactions between the side groups give rise to a slight increase in intrinsic viscosity and macromolecular dimensions, whereas the second virial coefficient continues to decrease.