

УДК 541(64+515).542.952:547.77

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И N-ВИНИЛФОРМАМИДА

© 1996 г. Ю. Э. Кирш*, Н. В. Семина*, К. К. Калниши**, Г. В. Шаталов***

* Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

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

*** Воронежский государственный университет
394693 Воронеж, Университетская пл., 1

Поступила в редакцию 18.11.95 г.

Исследована радикальная сополимеризация двух виниловых мономеров-N-венилпирролидона и N-венилформамида в изопропаноле и показано, что относительные константы их сополимеризации одинаковы и равны единице. Механизм сополимеризации объяснен исходя из предположения об участии в стадии роста цепи ассоциированных за счет H-связей молекул N-венилформамида в транс-конформации.

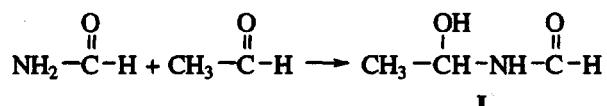
Пары виниловых мономеров, относительные константы сополимеризации которых равны единице, представляют большой интерес для химии полимеров. Однаковая реакционная способность мономеров обеспечивает возможность синтеза сополимеров заданного состава с высоким выходом. Изучение таких мономерных систем способствует также выявлению факторов, определяющих специфику их поведения в реакции радикальной сополимеризации, и поиску новых пар мономеров с аналогичными константами.

Известна пара мономеров с одинаковыми константами сополимеризации в водном и спиртовом растворах – N-венилпирролидон (ВП) и N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид [1, 2]. В настоящей статье сообщается о результатах исследования радикальной сополимеризации новой пары виниловых мономеров – ВП и N-венилформамида (ВФ), имеющих равную реакционную способность. Сделана попытка связать особенность сополимеризации этих мономеров с конформационным состоянием амидных групп, определяемых методом ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C, а также ИК-спектроскопии с помощью методов квантовой химии и молекулярной механики. Приведены теоретические расчеты конформационного состояния амидных групп при взаимодействии нескольких мономерных молекул, объединенных за счет водородных связей и диполь-дипольных сил.

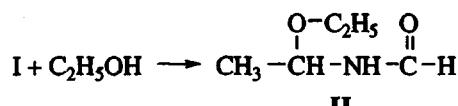
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение мономера ВФ включает три стадии [3]. Первая стадия – реакция конденсации форми-

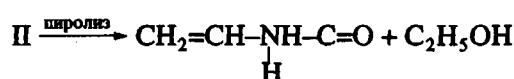
мода с ацетальдегидом при охлаждении в присутствии K₂CO₃ с образованием продукта I



Вторая стадия – получение этилового эфира из продукта I реакцией с этиловым спиртом



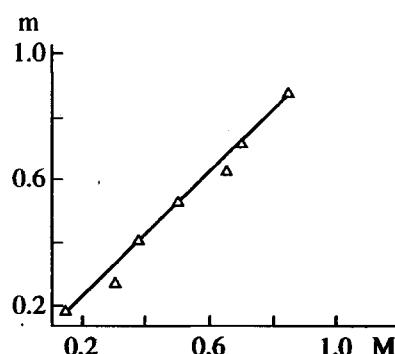
Третья стадия – пиролиз продукта II в кварцевой печи (250–300°C) с образованием ВФ.



Выход мономера составляет ~70%. Перегонку ВФ проводили при 72–73°C и давлении $p = 0.107$ кПа. Чистоту мономера (99.5% содержания ВФ) контролировали хроматографически.

ВП осушали перегонкой над толуилендиизоционатом (0.1%) [4].

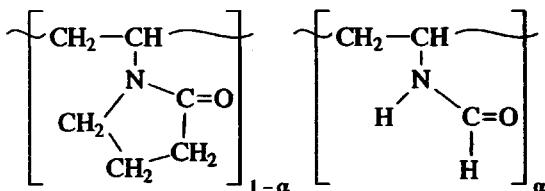
Сополимеризацию ВП и ВФ проводили в изопропаноле в ампулах под азотом при 65°C до 7–10% превращения. Общая концентрация двух мономеров в растворе составляла 20 мас. %. В качестве инициатора использовали ДАК в количестве 0.1% от массы мономера. В специальных случаях проводили сополимеризацию ВП и ВФ до глубокой степени превращения (90–95%). Сополимеры выделяли осаждением в диэтиловый



Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров (M и m – мольные доли ВФ в исходной смеси мономеров и в сополимере соответственно). Концентрация мономеров 20 мас. %, растворитель изопропанол, ДАК 5×10^{-3} моль/л, $T = 65^\circ\text{C}$.

эфир, затем сушили в вакууме при 80°C в течение 12 ч.

Состав сополимеров определяли с помощью метода ИК-спектроскопии. При этом использовали калибровочную зависимость соотношения интенсивности пиков, отвечающих колебаниям групп в сополимере по смеси из гомополимеров – ПВП и поли-*N*-винилформамида (ПВФ) в широком интервале их мольного соотношения. Выбрана полоса с частотой $\nu = 3280 \text{ cm}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям связанный группы NH в *транс*-форме амидной группы ПВФ, или полоса с $\nu = 1517 \text{ cm}^{-1}$ (полоса Амид II) [5]. Эти полосы отсутствуют в спектре третичного амида – ПВП.



В ИК-спектре пленок ПВП хорошо выделяется интенсивный пик при $\nu = 1285 \text{ cm}^{-1}$, отвечающий скелетным колебаниям пирролидонового кольца. Из калибровочной зависимости определено значение k (отношение коэффициентов экстинкции для двух полос), равное 0.485:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = k \frac{D_{3280}}{D_{1285}}$$

Пленки для ИК-спектроскопии готовили из водных растворов полимеров на тонкой кремниевой пластине, затем сушили при 120°C в течение 2 ч. Только при такой тепловой обработке исчезает поглощение при $\nu = 3400-3500 \text{ cm}^{-1}$, связанное с присутствием молекул воды.

ИК-спектры пленок и мономеров снимали на ИК-спектрометре М-82, а спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C мономеров и полимеров в D_2O – на спектрометре “Bruker AMX-400”.

Состав сополимеров устанавливали из соотношения интенсивностей двух сигналов ^{13}C углеродных атомов C=O в ВП- и ВФ-звеньях ($\delta = 189$ и 169 м. д.). Теоретический расчет структуры мономера и их ассоциатов проводили методами квантовой химии (метод РМЗ по программе AMPAC) и молекулярной механики (программа PC Model).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризация

На рисунке представлена зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров. Видно, что состав сополимера соответствует мольному соотношению мономеров в реакционной смеси. Оба метода (ИК-спектроскопия и ЯМР ^{13}C) дают практически одинаковые значения состава (в пределах ошибки эксперимента $\sim 5-10\%$). Соотношение звеньев в сополимерах, полученных при глубоких степенях превращения (выход 95%), соответствует составу мономеров в исходной смеси.

Таким образом, для этой пары *N*-виниламидов (ВП и ВФ) наблюдается так называемая азеотропная полимеризация, обусловленная тем, что эффективные константы сополимеризации равны между собой, т.е. $k_{11} = k_{22} = k_{12} = k_{21} = r_1 = r_2 = 1$.

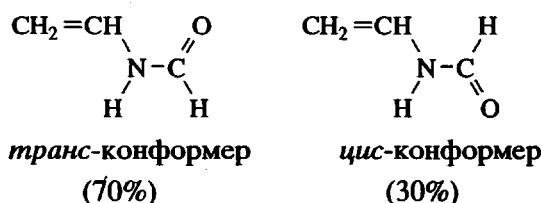
Такая особенность поведения этих двух мономеров в реакции сополимеризации, возможно, обусловлена строением амидных групп ВП и ВФ. Основную причину проявления одинаковой реакционной способности в сополимеризации ВП и ВФ следует искать в особенностях конформационного строения боковой формамидной группы, в диполь-дипольных взаимодействиях и водородных связях, которые могут возникать при ассоциации мономерных молекул в растворе.

Конформации амидных групп в мономере и полимере

Рассмотрим конформационные состояния амидной группы в ВФ, ПВФ и сополимерах. Для *N*-виниламидов, в которых у атома азота присутствуют алкильная и виниловая группы, было обнаружено существование двух конформеров из-за большего барьера вращения – $\text{N}-\text{C=O}$ [6].

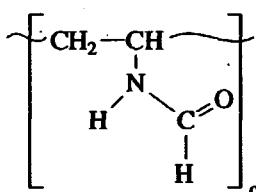
Определение соотношения *транс*- и *цис*-конформеров в ВФ упрощается тем, что их соотношения можно оценить из ИК-спектра, по полосам

валентных колебаний 3280 см^{-1} (*транс*-форма ~70%) и 3150 см^{-1} (*цис*-форма ~30%)



Для более точного определения их соотношения использовали метод ЯМР ^1H . Соотношение интенсивностей двух расщепленных пиков сигнала $=\text{CH}-$ при $\delta = 6.45$ и 6.67 дает отношение $30 : 70$ (30% мономера в D_2O , 60°C).

Интересно, что в гомополимере ПВФ и во всех сополимерах от 10 до 90% сомономеров присутствует только в одном типе конформера, а именно *транс*-форме.



транс-конформер (~100%)

В ИК-спектрах пленок полимера и сополимеров ВФ отсутствует полоса при $\nu = 3150 \text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям N-H амидной группы в *цис*-форме. Это означает, что при радикальной полимеризации ВФ с конформационным набором в амидной группе (70%-*транс* и 30%-*цис*) образуется полимер ПВФ, в котором амидная группа находится только в одной *транс*-форме. Подобного рода изменения конформационного состояния при переходе от мономера к полимеру обнаружены для N-винил-N-металацетамида, N-винил-N-метилформамида и других нециклических N-виниламидов [6].

Что касается конформационного состояния молекулы ВФ, то теоретический расчет ее структуры в газовой фазе двумя методами устанавливает преимущественное содержание *цис*-формы (99% *цис*-форма и 1% - *транс*-форма) (табл. 1).

Чтобы понять причины расхождения вычисленных (в газовой фазе) и экспериментальных данных (в полярной жидкости), были проведены расчеты димерных и тримерных ассоциатов, находящихся в различных формах (табл. 2).

Полученные данные свидетельствуют о том, что при ассоциации двух молекул, находящихся в различных конформациях, наибольший дипольный момент и наибольшая теплота ассоциации характерны для амидов, взаимодействующих в *транс-транс*- и *транс-транс-транс*-конформациях. В этих конформациях происходит образование

Таблица 1. Расчетные теплоты образования *цис*- и *транс*-структур ВФ $-\Delta H$, дипольные моменты μ и порядки связей P

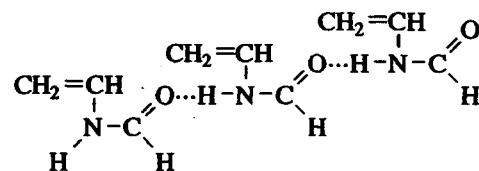
Амид	$-\Delta H$, Дж/моль	μ , Д	P	$c_{цис}/c_{транс}$
<i>цис</i> -ВФ	289.9/93.2	3.65/2.74	1.092	99
<i>транс</i> -ВФ	297.6/77.8	3.53/3.33	1.095	1

Примечание. Числитель – расчет методом молекулярной механики, знаменатель и порядок связи – расчет методом квантовой химии.

Таблица 2. Термодинамические характеристики ассоциатов из ВФ

Ассоциаты из ВФ	$-\Delta H$, Дж/моль	μ , Д	$-\Delta H_{ac}$, Дж/моль
<i>цис-цис</i>	248.3	3.1	9.2
<i>цис-транс</i>	241.6	7.4	9.0
<i>транс-транс</i>	238.8	7.8	13.4
<i>цис-цис-цис</i>	383.7	1.7	23.4
<i>транс-транс-транс</i>	377.5	12.0	32.2

нормальной водородной связи в отличие от *цис-цис*-конформации.

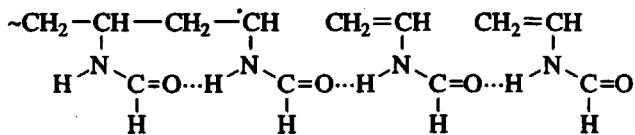


Водородные связи между группами C=O и NH различных молекул и стабилизируют преимущественные *транс-транс*-конформации мономерных молекул. *Цис*-конформеры также остаются в растворе (~30%), поскольку обладают заметной теплотой образования и высоким дипольным моментом уже благодаря диполь-дипольным взаимодействиям между амидными группами (табл. 2).

Стоит отметить, что эти расчеты помогают понять причину высокой полярности N-моноалкиламидов по сравнению с N,N-диалкиламидами. Например, N-метилформамид в *транс*-конформации и N,N-диметилформамид при близких дипольных моментах в газовой фазе (3.83 и 3.81 Д) имеют диэлектрическую проницаемость, равную 183 и 36.7 соответственно [7, 8]. Водородные связи между амидными группами в *транс*-форме способствуют образованию ассоциатов со значительными дипольными моментами, обусловливая высокие значения диэлектрической постоянной.

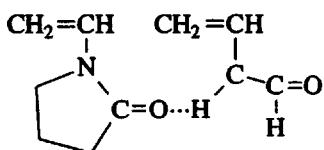
Тот факт, что в цепи ПВФ практически все боковые группы находятся в *транс*-конформации, свидетельствует о том, что в реакции роста цепи

вблизи концевого радикала создаются благоприятные условия для ассоциации молекул ВФ в *транс*-форме.



Возможно, этому способствуют ближайшие к концевому радикалу звенья, которые создают более длинные цепи водородных связей между амидными группами цепи и мономерными молекулами, чем в растворе, состоящем лишь из мономеров.

Так как молекула ВП находится в *транс*-форме, она может встраиваться в цепи за счет водородных связей между группой $\text{C}=\text{O}$ ВП и NH -группой ВФ.



Молекулы ВП могут также вступать в диполь-дипольные взаимодействия с $\text{C}=\text{O}$ -группой ВФ при различных ориентациях последней. Вероятно, теплота ассоциации молекул за счет водородных связей для *транс-транс*-форм близка к теплоте ассоциации молекул ВП и ВФ за счет диполь-дипольных взаимодействий.

Таким образом, в результате проведенного исследования обнаружена новая пара мономеров ВП и ВФ, которые имеют одинаковую реакционную способность в сополимеризации ($r_{\text{ВП}} = r_{\text{ВФ}} = 1$). Ассоциация боковых амидных групп на концевом звене через водородные связи и диполь-дипольные взаимодействия с молекулами мономеров (ВП, ВФ) является главным фактором, определяющим эту особенность в реакции сополимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топчев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Оттенгейм В.Д., Кирш Ю.Э., Карапутадзе Т.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 9. С. 1969.
2. Топчев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Тимофеева В.И., Шашков А.С., Дракина А.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1248.
3. Schnabel H. Пат. 2336977 ФРГ. 1973 / РЖХим. 1975. 23Н84П.
4. Кирш Ю.Э., Карапутадзе Т.М., Шумский В.И., Байрамов Ю.Ю., Кирсанов А.Т. // Хим.-фармацевт. журн. 1980. № 1. С. 79.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Кирш Ю.Э., Берестова С.С., Аксенов А.И., Карапутадзе Т.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 1894.
7. Riddik J.A., Bunger W.B. Organic Solvents. Techniques of chemistry. New York: Wiley, 1971. V. 11.
8. Гордон Дж. Органическая химия электролитов. М.: Мир, 1979.

Radical Copolymerization of N-Vinylpyrrolidone with N-Vinylformamide

Yu. E. Kirsh*, N. V. Semina*, K. K. Kalninsh**, and G. V. Shatalov***

* State Research Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry", ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

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

*** Voronezh State University, Universitetskaya pl. 1, Voronezh, 394693 Russia

Abstract—Radical copolymerization of N-vinylpyrrolidone with N-vinylformamide in isopropanol solution was studied. It was found that the reactivity ratios of these comonomers are both equal to unity. The mechanism of the copolymerization was explained by assuming that the chain propagation involves N-vinylformamide molecules in the *trans*-conformation that are associated by hydrogen bonding.