

УДК 541.64:539.199

ОСОБЕННОСТИ ПРИВИВКИ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА К ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНУ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОБРАЗУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ

© 1996 г. Л. М. Терентьева*, С. Б. Долгоплоск*, Е. Г. Эренбург*,
О. В. Московская*, В. Б. Голубев**, Н. И. Мартякова*

*Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

**Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 17.05.95 г.

Изучена прививка N-венилпирролидона к силюксановому олигомеру, содержащему 1.5 мол. % метилвинилсилоксановых звеньев. Установлено, что состав привитого сополимера не зависит от конверсии N-венилпирролидона, а кривые ММР сополимеров бимодальны, причем низкомолекулярной моде соответствуют фракции, существенно обогащенные венилпирролидоном. Методом свето-рассеяния обнаружено возникновение в полимеризационной системе дисперсной фазы. Высказано предположение о бифазности процесса прививки, позволяющее объяснить как высокую эффективность прививки уже в начале процесса, так и специфику ММР и распределения макромолекул по составам – бимодальность кривых распределения и их неизменность в широком интервале конверсий.

Прививка гемосовместимого плазмоводорастворимого N-венилпирролидона (ВП) к блок-сополимерам на основе полисилоксана, содержащего 1.5–2 мол. % метилвинилсилоксановых звеньев, позволила создать новый класс сополимеров, способных к комплексообразованию с некоторыми лекарственными веществами [1].

При этом неясной оставалась природа реакций, обеспечивающих высокую эффективность прививки в растворе, несмотря на невыгодное соотношение констант сополимеризации: $r_1 = 4$, $r_2 = 0.1$, где r_1 относится к ВП, r_2 – к $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ [2].

Не была исследована также молекулярная структура образующихся сополимеров.

В связи с этим представлялось актуальным исследовать закономерности процесса прививки и структуру образующегося сополимера для модельной системы ВП–ПДМС и на основании этих данных рассмотреть возможный механизм прививки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прививку осуществляли в толуольном растворе при суммарной концентрации компонентов 10 мас. % и соотношении ВП : ПДМС = 56 : 44, 23 : 77 и 10 : 90. В качестве инициатора использовали ДАК. Процесс проводили в течение 6–9 ч при 65°C. Гомополимер ВП, образующийся в процессе прививки, отделяли от привитого сополимера при отгонке толуола с водяным паром (ПВП растворялся в водном слое куба). Полноту выделе-

ния ПВП мы показали предварительным экспериментом: при водной дегазации модельной системы (раствора в хлороформе двух гомополимеров ПДМС и ПВП) 95% последнего было выделено из водной фазы. Непрореагировавший ПДМС извлекали экстракцией гексаном. Полимер, растворенный в гексане, содержал 0.4–2% звеньев ВП. Содержание привитого ВП определяли по элементному анализу и методом ПМР-спектроскопии по метиленовой группе при азоте пирролидонового кольца (3.0–3.5 м. д.), конверсию ВП – по взаимодействию виниловых групп непрореагировавшего мономера с бромистым йодом с последующим титрованием избытка бромида йода раствором тиосульфата натрия.

ГПХ проводили на хроматографе "Waters-150", снабженном четырьмя ультрастирогелевыми колонками 10^6 , 10^5 , 10^4 и 10^3 Å (диапазон деления ММ 10^3 – 10^7) в хлороформе при скорости элюирования 1 мл/мин; концентрация проб 0.003 г/мл, температура 25°C. С целью корректирования хроматограмм на различную чувствительность детектора к компонентам сополимера и для определения точечных и кумулятивных составов (содержания звеньев ВП) детектирование проводили "on line" методами рефрактометрии и УФ-поглощения при $\lambda = 264$ нм. Весовые доли на хроматографических кривых и содержание звеньев ВП, рассчитывали с помощью ПЭВМ по методике [3]. При расчете ММ фракций, обогащенных ВП, использовали калибровку по ПВП, а для фракций, обогащенных ПДМС – калибровку по ПДМС.

Абсолютные значения ММ находили методами светорассеяния на приборе "Fica-50000" при $\lambda = 546$ нм в вертикально-поляризованном свете и осмометрии в ДМФА на осмометре фирмы "Knauer".

Фракционирование осуществляли методом дробного осаждения из хлороформа гексаном (оба компонента являются растворителями для ПДМС) при исходной концентрации раствора $\sim 2 \times 10^{-2}$ г/мл и температуре 25°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты измерений доли ПДМС, участвовавшего в образовании сополимера, и среднего состава сополимера в зависимости от конверсии ВП. Как следует из таблицы, эффективная прививка наблюдается уже через 1 ч после начала процесса при конверсии ВП 28%. С увеличением конверсии ВП эффективность участия ПДМС в реакции прививки растет, но содержание ВП в сополимере остается практически неизменным. Такой ход процесса представляется маловероятным, если предположить, что исследуемый процесс начинается с инициирования ВП и роста ПВП, а второй его стадией является присоединение растущих полимерных радикалов ПВП к силоксановым цепям. В этом случае при использовании концентрации активного мономера ВП ($r_1 = 4$) в 60 раз более высокой, чем малоактивной винилсилоксановой группы ($r_2 = 0.1$) можно было ожидать эффективной прививки лишь в конце процесса, по мере исчерпания ВП в растворе.

В связи с этим были рассмотрены два возможных пути возникновения активных центров прививки на цепях ПДМС: инициирование прививки ВП на активном центре ПДМС, возникающем вследствие взаимодействия радикала с виниловой группой силоксановой цепи; отрыв водорода метильной группы (содержание этих групп существенно выше виниловых) радикалом инициатора или растущим полимерным радикалом ВП с обрывом цепи и генерированием на ПДМС активного радикала SiCH_2^+ , способного инициировать полимеризацию ВП.

Относительная реакционная способность инициирующего радикала с ВП и ПДМС была оценена методом конкурирующих реакций с использованием спиновой ловушки 2-метил-2-нитрозопропана и инициаторов дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК) и ДАК [4]. В качестве конкурирующей использовали реакцию присоединения к инициирующему радикалу стирола. Методика измерений аналогична работе [5]. Оказалось, что присоединение к ВП инициирующего радикала R^+ (продукта распада ЦПК) происходит в 30 раз быстрее, чем к стиролу, а к ПДМС в 100 раз медленнее.

Таблица 1. Зависимость эффективности использования ПДМС и среднего состава (содержания звеньев ВП в сополимере) от конверсии (исходная концентрация ВП 0.48 моль/л, концентрация виниловых групп 0.0084 моль/л)

| Время полимеризации, ч | Конверсия ВП, % | Доля ПДМС, участвующего в прививке | Содержание звеньев ВП в привитом сополимере, % | Количество отмытого ПВП, % от суммы мономеров |
|------------------------|-----------------|------------------------------------|--|---|
| 1 | 28 | 0.23 | 49 | — |
| 2 | 43 | 0.54 | 49 | — |
| 3.5 | 63 | 0.65 | 53 | — |
| 6 | 86 | 0.72 | 53 | 16 |

не. Следовательно, реакционная способность двойной связи ВП по отношению к присоединению инициирующего радикала R^+ в 3×10^3 раз превышает реакционную способность двойной связи ПДМС. Для радикала распада ДАК картина качественно аналогична. Более низкая реакционная способность этого радикала осложняет количественную оценку. Для реакции присоединения его к ВП значение константы находится в пределах 10^2 – 10^3 л/моль с; для реакции с ПДМС значение константы много меньше и лежит за пределами возможности метода в этих условиях ($k < 50$ л/моль с). Таким образом, полученные методом спиновой ловушки данные подтвердили, что прививка ВП на ПДМС вследствие генерирования на последнем активного центра за счет инициирующего радикала является маловероятной.

Второе предположение также оказалось несостоятельным. Было показано, что к полисилоксану, не содержащему виниловых групп, прививка не происходит. В модельном эксперименте были выделены количественно оба гомополимера.

Таким образом, объяснить наблюдаемый ход процесса, исходя из особенностей механизма инициирования, не удалось.

Ниже приведены результаты исследования молекулярных параметров сополимеров и структуры раствора, которые позволяют высказать соображения о характере исследуемого процесса.

Представленные на рис. 1 и в табл. 2 результаты ГПХ-анализа сополимеров с различным исходным соотношением компонентов (после тщательного удаления примесей гомополимеров) показали, что привитые сополимеры характеризуются бимодальным ММР, причем низкомолекулярный максимум хроматографической кривой соответствует фракции существенно обогащенной ВП (вплоть до содержания ВП, близкого к 100%).

Эти результаты были подтверждены фракционированием одного из образцов методом дроб-

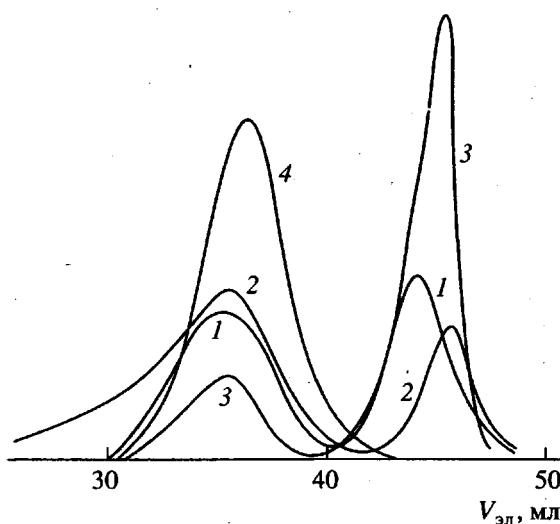


Рис. 1. Хроматограммы привитых сополимеров, полученных при разном соотношении компонентов, скорректированные на различную чувствительность хроматографа к компонентам сополимера и приведенные к единой площади. Номера кривых 1–3 соответствуют номерам образцов в табл. 2; 4 – ПДМС.

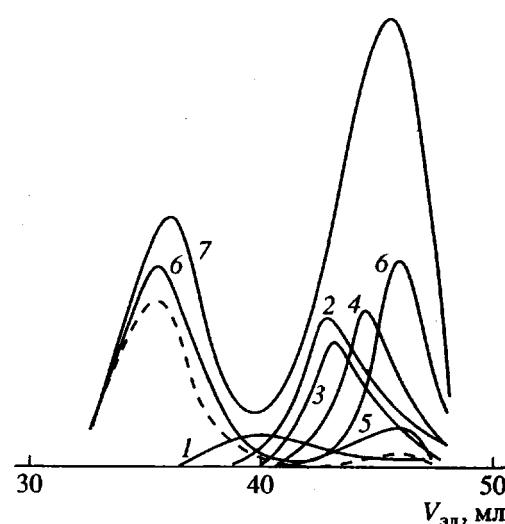


Рис. 2. Скорректированные и нормированные в соответствии с массовыми долями хроматограммы фракций и образца 4. Цифры у кривых соответствуют номерам фракций в порядке их выделения. Кривая 7 – хроматограмма исходного сополимера, штриховая кривая – хроматограмма фракции 6-ос.

ного осаждения с последующей характеристикой ММ и составов фракций. Соответствующие данные приведены в табл. 3 и на рис. 2. В связи с тем, что гексан является осадителем для ПВП, фракционирование проходило в первую очередь по составу. Поэтому естественно, что первые несколько фракций представляют собой сополимер с высоким содержанием ВП (71–94%), которому на хроматограмме соответствует низкомолекулярная мода. Как видно из табл. 3 и рис. 2а, фракционирование этой части сополимера (фракции 1–5) проходило по ММ. Лишь фракция 6 содержала также полимер, соответствующий высокомоле-

кулярному максимуму хроматографической кривой. Эта фракция была далее разделена растворением в смеси 95% ДМФА и 5% хлороформа, что позволило выделить в чистом виде часть полимера, соответствующую высокомолекулярному пику (фракция 6-ос), и охарактеризовать его молекулярную структуру.

Наличие в сополимерах двух фракций, резко отличающихся по ММ и составу, соотношение и структура которых к тому же не меняются по ходу процесса (рис. 3), указывает на протекание процесса в двух фазах [6–8]. Для проверки этого предположения было исследовано светорассея-

Таблица 2. Молекулярные параметры привитых сополимеров

| Образец*, № | Содержание ВП в исходной смеси, % | Доля отмытого гомополимера, % от суммы мономеров | | Доля высокомолекулярного пика | Содержание звеньев ВП в сополимере, % | |
|-------------|-----------------------------------|--|-----|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| | | ПДМС | ПВП | | высокомолекулярный пик | низкомолекулярный пик |
| 1-1** | 56 | – | – | 0.51 | 18 | ~100*** |
| 1-2** | 56 | – | – | 0.57 | 19 | ~100 |
| 1-3** | 56 | – | – | 0.52 | 20 | ~100 |
| 1 | 56 | 16.5 | 16 | 0.60 | 23 | ~100 |
| 2 | 23 | 46 | 9.2 | 0.70 | 8 | 62 |
| 3 | 10 | 79 | – | 0.19 | – | ~100 |
| 4 | 56 | 11.6 | 17 | 0.34 | 25 | 78 |

* Номера образцов 1, 2 и 3 соответствуют обозначениям на рис. 1; 4 – расфракционированный образец (рис. 2).

** Вторая цифра обозначает время полимеризации (ч) образца 1.

*** Очень незначительного содержания ПДМС уже достаточно, чтобы полимер не растворялся в воде при удалении гомополимера ПВП. Поэтому ~100% означает, что точности ГПХ-анализа недостаточно для обнаружения отклонения состава от 100%.

Таблица 3. Характеристика фракций

| Фракция, № | Весовая доля | Содержание ВП, % | | | $M_w \times 10^{-3}$ | | $M_n \times 10^{-3}$ | | $M_\eta \times 10^{-3}$ | |
|---------------|--------------|------------------|-----|-------|----------------------|-----|----------------------|-----|-----------------------------|-----|
| | | ГПХ | ПМР | n_D | светорас-сение | ГПХ | осмо-метрия | ГПХ | характеристическая вязкость | ГПХ |
| 1 | 0.06 | 94 | 84 | 90 | 50 | 50 | 16 | 16 | 51 | 43 |
| 2 | 0.23 | 80 | 82 | — | — | 29 | — | 13 | — | 26 |
| 3 | 0.15 | 79 | 95 | 92 | 30 | 28 | 10 | 14 | 26 | 23 |
| 4 | 0.12 | 71 | — | — | — | 14 | — | 7 | — | 12 |
| 5 | 0.03 | 75 | — | — | — | 8 | — | 5 | — | 7 |
| 6 | 0.40 | 51 | 45 | 33 | — | — | — | — | — | — |
| 6-вм* | 0.22 | 37 | — | — | — | 100 | — | 44 | — | — |
| 6-нм* | 0.18 | 71 | — | — | — | 19 | — | 10 | — | — |
| 6-ос* | 0.22 | 20 | 25 | 22 | — | 106 | — | 49 | — | — |
| Исходный ПДМС | — | — | — | — | — | 84 | — | 30 | — | — |

* 6-вм – "высокомолекулярная часть" фракции 6 (высокомолекулярный пик кривой 6 на рис. 2); 6-нм – "низкомолекулярная часть" фракции 6 (низкомолекулярный пик кривой 6 на рис. 2); 6-ос – осадок фракции 6 в смеси 5% хлороформа и 95% ДМФА.

ние в полимеризационной системе, результаты представлены на рис. 4.

Форма угловой зависимости интенсивности рассеянного света в системе до начала полимеризации (в полимеризационной смеси в отсутствие инициатора) при температуре прививки соответствует рассеянию низкомолекулярных жидкостей или растворов с рассеивающими частицами, размеры которых много меньше длины волны падающего света (рис. 4, кривая 1). В процессе прививки форма кривой рассеяния существенно меняется. Уже через 1 ч после начала процесса (конверсия ВП ~25%) на несколько порядков увеличивается интенсивность рассеяния под малыми углами (кривая 2) и в дальнейшем характер кривой остается неизменным (кривая 3). Такая форма кривой рассеяния, как известно [9, 10], соответствует рассеянию кластеров надмолекулярных размеров. Оценка среднеквадратичного радиуса инерции рассеивающих частиц из данных по интенсивности рассеяния света при температуре полимеризации дала величину $\sim 10^4$ Å. Понижение температуры приводило к увеличению интенсивности рассеяния вплоть до появления визуально наблюдаемой мутности. При повышении температуры прозрачность системы восстанавливалась, доказывая тем самым, что наблюдаемый эффект связан именно с фазовым расслоением.

Таким образом, процесс прививки ВП к ПДМС протекает в двухфазной системе, причем одна из фаз является дисперсной.

Вместе с тем нами было установлено, что ВП является хорошим растворителем для своего гомополимера и нерастворителем для ПДМС, а

ПВП не растворяется не только в толуоле, но и в смеси толуол-ПДМС-ВП в соотношении, соответствующем составу полимеризационной системы.

Поскольку наличие гомополимера ПВП в конечном продукте прямо обнаружено при отмывании сополимеров водой и в то же время в процессе прививки не наблюдается макрорасслаивания системы, естественно было предположить, что наблюдаемая дисперсная фаза представляет собой выпадающие из раствора набухшие в своем мономере частицы ПВП. Совокупность изложенных результатов позволяет предложить следующую схему процесса. Реакция начинается с инициирования более активного мономера ВП и роста цепей ПВП. При определенной длине цепи ПВП становятся нерастворимыми и выпадают из раствора, образуя дисперсную fazу. Обогащение этой фазы мономером ВП обусловлено тем, что он является хорошим растворителем для ПВП и нерастворителем для ПДМС.

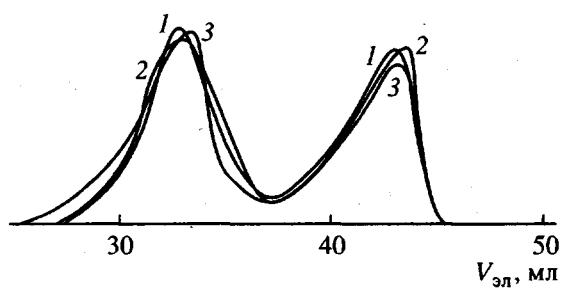


Рис. 3. Хроматограммы образцов, выделенных через 1 (1), 2 (2) и 3.5 ч (3) после начала полимеризации.

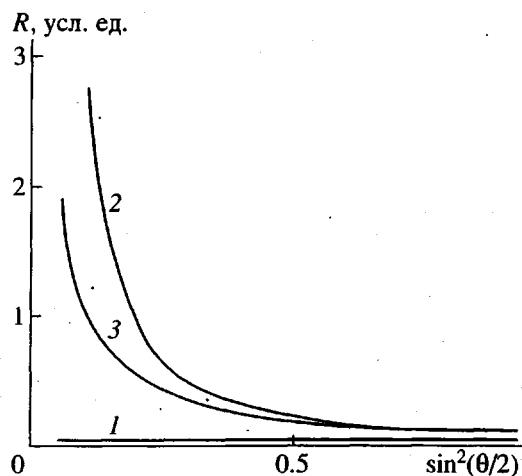


Рис. 4. Угловая зависимость приведенной интенсивности рассеянного света R до и после начала полимеризации при 65°C . 1 – рассеяние специально приготовленным раствором компонентов (полимеризационной смесью ВП и ПДМС) в толуоле; 2 и 3 – рассеяние полимеризационной системой через 1 (2) и 3 ч (3) после начала процесса.

Такой механизм зарождения и образования ПМЧ характерен для систем так называемой дисперсионной полимеризации [11]. Использование мономеров с различной растворимостью в полимеризационных фазах в этом случае неизбежно приводит к бимодальному (или тримодальному) распределению макромолекул по размеру [6]. Полученные результаты не позволяют детализировать механизм прививки. Однако разумно предположить, что в частицах дисперсной фазы образуется гомополимер ПВП и фракция, обогащенная ВП. Высокомолекулярная фракция образуется в растворе, где в результате расслоения системы концентрация ВП оказывается значительно меньше средней. В этих условиях, т.е. в растворе, существенно обогащенном ПДМС, реакция растущего радикала ПВП с виниловой группой силоксановой цепи становится более вероятной. Анализ табл. 2 показывает, что в этой фракции содержится до 15% ВП, участвующего в реакции.

Неизменность ММР и распределения по составу привитого сополимера при увеличении степени конверсии обусловлены стабилизацией термодинамической ситуации вследствие перераспределения ВП между фазами по мере его

расходования, поскольку микрофаза может являться неким “резервуаром” для ВП.

Таким образом на основании двухфазности процесса могут быть одновременно объяснены и высокая эффективность прививки уже в начале процесса, и специфика ММР и распределения по составу макромолекул – бимодальность кривых распределения и их неизменность в широком интервале конверсий ВП.

Эти представления согласуются также с литературными данными, свидетельствующими о том, что при полимеризации ВП в толуоле скорость полимеризации не зависит от концентрации ВП в растворе и равна скорости полимеризации в массе [12]. В самом деле, если процесс протекает в частицах дисперсной фазы, практически не содержащих растворителя, то его скорость должна соответствовать скорости полимеризации в массе и не может зависеть от средней концентрации мономера в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск С.Б., Савченко В.М., Новикова Н.Ф., Мартякова Н.И., Московская О.В. // “EMRS 1993. Fall Meeting 4th European East-West Conferences and Exhibition on Materials and Process”. St-Petersburg, 1993. V. 2. P. 125.
2. Pike P., Baily D. // J. Polym. Sci. 1956. V. 22. P. 55.
3. Несторов В.В., Красиков В.Д., Чубарова Е.В., Беленький Б.Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1330.
4. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984. С. 186.
5. Голубев В.Б., Семенихина И.В., Стояченко И.Я., Падра Б.Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1230.
6. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. Л.: Наука, 1965.
7. Мягченков В.А., Френкель С.Я. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 12. С. 2247.
8. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988.
9. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
10. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
11. Arshady R. // Colloid Polym. Sci. 1992. V. 270. № 5. P. 717.
12. Breitenbach J.W., Schmidt A. // Monatsh. Chem. 1952. B. 83. S. 1288.

Specific Features of Grafting N-Vinyl Pyrrolidone to Poly(dimethyl Siloxane) and Molecular Structure of the Formed Copolymers

L. M. Terent'eva, S. B. Dolgoplosk, E. G. Erenburg, O. V. Moskovskaya,
V. B. Golubev, and N. I. Martyakova

*Lebedev Institute of Synthetic Rubber
Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035 Russia*

*Moscow State University
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—Grafting of N-vinyl pyrrolidone to siloxane oligomer containing 1.5 mol % of methyl vinyl siloxane units was studied. Composition of the graft copolymer was found to be independent of conversion of N-vinyl pyrrolidone, and the corresponding curves of molecular-mass distribution showed a well-pronounced bimodal character. Low-molecular mass branch of these curves was provided by the fraction enriched with vinyl pyrrolidone. As evidenced by light scattering measurements, in the polymerization system, the development of disperse phase was observed. Speculations concerning the two-phase character of grafting reaction were advanced. This reasoning allowed one to understand the high efficiency of grafting even at the early stages as well as to rationalize the specific features of molecular-mass and composition distributions of the macromolecules, viz., the bimodal character of distribution curves and their invariability in a wide range of conversions.