

УДК 541(64+127+515):547.74

## КИНЕТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА<sup>1</sup>

© 1997 г. Д. А. Топчиев, А. И. Мартыненко, Е. Ю. Кабанова, Л. М. Тимофеева

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

Поступила в редакцию 28.04.96 г.

Принята в печать 24.01.97 г.

Исследованы особенности радикальной полимеризации N-винилпирролидона в водных растворах и в массе и предложено объяснение ряда наблюдаемых кинетических аномалий. С помощью квантово-химических расчетов проведена количественная оценка реакционной способности свободных и гидратированных полимеризующихся частиц (мономеров и радикалов). Прослежено влияние природы и состава исходных смесей на скорость начальной стадии полимеризации и на изменение вязкости реакционных растворов, обусловленное гидратацией полимеризующихся частиц. Обсуждены причины экстремального характера зависимости начальной скорости полимеризации от состава исходных растворов и оценен вклад элементарных актов в общую кинетику процесса.

В последние годы опубликовано много работ, посвященных изучению особенностей радикальной гомо- и сополимеризации N-винилпирролидона (ВП) в различных средах [1–22]. Интерес исследователей к указанным реакциям связан не только с весьма специфическими кинетическими эффектами, характерными для этих процессов, но и с ценными, подчас уникальными практическими свойствами продуктов указанных реакций [3, 15, 17].

Вместе с тем анализ полученных в разных исследованиях экспериментальных данных, приводимые в них объяснения и гипотезы не позволяют в настоящее время составить достаточно ясное представление о причинах обнаруженных особенностей, о роли при этом элементарных стадий и их вкладе в общую кинетику процесса.

В целом ряде публикаций отмечалось, что при полимеризации ВП в водных средах и в некоторых протонодонорных растворителях в области малых конверсий мономера константа общей скорости полимеризации изменяется нелинейно с изменением исходной концентрации мономера. В ряде работ [3–5, 10, 16, 18] отмечается даже экстремальный характер указанной зависимости, а в области концентраций мономера от  $[M] \sim 5\text{--}7$  моль/л до полимеризации в массе ( $[M] < 9.4$  моль/л) наблюдается как бы “отрицательный” кинетический порядок по мономеру (рис. 1). Отмечено также, что на кинетику полимериза-

ции ВП существенно влияют протонодонорные свойства растворителя.

До настоящего времени наиболее подробно, по-видимому, эти вопросы были рассмотрены в недавней работе Кирша [18], основные наблюдения и выводы которой сводятся к следующему.

1. Начальная скорость полимеризации ВП в водных средах (малые конверсии) изменяется экстремально с изменением исходной концентрации ВП, и формально в области концентраций мономера  $1 < [M] < 6$  моль/л наблюдается кинетический порядок реакции по мономеру ниже первого. ММ образующегося полимера при этом уменьшается.

2. Рассматриваемые кинетические эффекты не обусловлены изменением скорости инициирования, их также нельзя объяснить вкладом реакции обрыва цепей в общую скорость реакции [16].

3. Основной вклад в наблюдаемое изменение начальной скорости полимеризации и отношения элементарных констант роста и обрыва цепей  $k_p/k_o^{1/2}$  при изменении концентрации ВП в водных средах, а также при изменении протонодонорных свойств растворителя, обусловлен изменением “радикальной” реакционной способности мономера в результате изменения характера сопряжения двойной связи ВП с карбонильной группой. При этом реакционная способность возрастает с увеличением кислотных свойств растворителя и в водных растворах зависит от мольного соотношения молекул воды и мономера. В соответствии с этим, по данным Кирша и сотр. [16, 18], наибольшему значению общей скорости полимеризации ВП отвечает максимальное число

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08 924а) и Международного научного фонда (грант NG 8300).

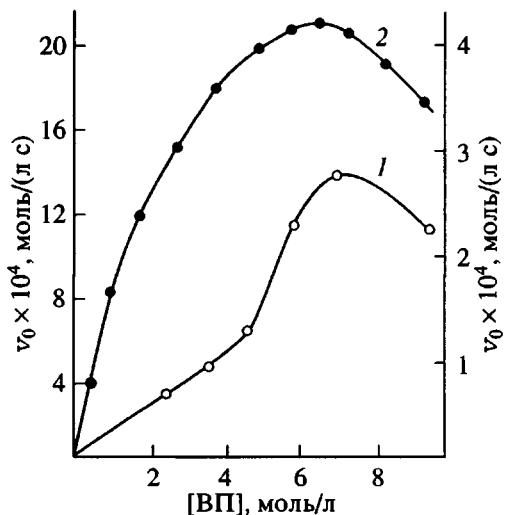


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации  $v_0$  от концентрации ВП в водном растворе. 1 –  $[ДАК] = 8 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T = 50^\circ\text{C}$  [4]. 2 –  $[ДАК] = 1 \times 10^{-3}$  моль/л.  $T = 60^\circ\text{C}$  [16].

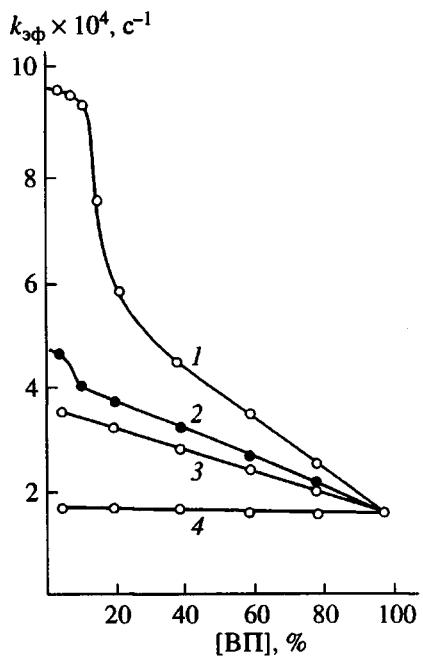


Рис. 2. Зависимость  $k_{\text{диф}} = v_0/[M]$  от содержания ВП в воде (1), этаноле (2),  $\alpha$ -пирролидоне (3), МП (4). ДАК,  $T = 60^\circ\text{C}$  [18].

молекул воды в гидратном окружении молекулы ВП. Таким образом, предполагается, что именно изменение константы скорости роста цепи  $k_p$  является причиной наблюдаемых эффектов.

4. При проведении полимеризации ВП в некоторых других протонодонорных растворителях качественный характер зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера со-

храняется, но количественно экстремальность выражена существенно слабее, а в аprotонных растворителях (например, N-метилпирролидоне (МП), бензole) наблюдаются обычные для реакций радикальной полимеризации кинетические порядки (рис. 2).

Анализируя имеющиеся в литературе данные, следует указать на ряд факторов, которые, по нашему мнению, не позволили до настоящего времени представить с единых позиций достаточно убедительное объяснение механизмов, ответственных за наблюдавшиеся кинетические особенности полимеризации ВП. В числе этих факторов отметим следующие.

Противоречивость кинетических данных, полученных разными авторами. Иллюстрацией этого тезиса могут быть, в частности, данные табл. 1 и рис. 1.

Отсутствие в литературе данных квантово-химических расчетов о возможном вкладе сольватационных эффектов полимеризующихся частиц в кинетику рассматриваемых реакций. Лишь в самое последнее время нами была опубликована первая работа подобного рода [23], результаты которой подтверждают справедливость постановки этого вопроса.

Отсутствие попыток выявить влияние конформационного состояния растущих цепей и вязкости реакционной системы на кинетические параметры полимеризации ВП. Постановка этого вопроса обусловлена известными из литературы данными о чувствительности конформации макромолекул поли-N-винилпирролидона (в известной мере являющихся аналогами природных белковых макромолекул) к природе растворителя [24–35].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выполнении экспериментальных исследований особое внимание уделялось проблеме очистки ВП [13, 16, 36–38], поскольку традиционные методы, включая вакуумную ректификацию, не позволяют избавиться от примесей, заметно влияющих на кинетику процесса [13, 37]. Способность ВП гидролизоваться в водных средах ( $\text{pH} < 7$ ) [36–39] также влияет на воспроизводимость результатов.

Нами были предприняты специальные исследования по оценке степени чистоты образцов отечественного мономера, а также ВП зарубежных фирм марки "Fluk" и "Merck" и последующему контролю степени его чистоты и устойчивости к реакции гидролиза в процессе полимеризации. С помощью кинетических и физико-химических методов исследования (дилатометрия, ГЖХ, ЯМР, масс-спектрометрия) было показано, что в ряду изученных образцов после трех-четырех

**Таблица 1.** Константы скорости роста и обрыва цепи при полимеризации ВП в различных растворителях (инициатор ДАК)

Растворитель	$[M]$ , моль/л	$T^\circ\text{C}$	$k_p/k_o^{1/2}, \left(\frac{\text{л}}{\text{моль с}}\right)^{1/2}$	$k_p \times 10^{-3}$	$k_o \times 10^{-6}$	Литература
				$\frac{\text{л}}{\text{моль с}}$		
ТГФ	2.9	20	0.07	0.34	26	[14]
	2.9	25	0.08	—	—	[14]
Дихлорэтан	2.9	25	0.08	0.40	—	[14]
	2.9	(60)	(0.34)	2.05	—	[14]
ВП	9.4	20	0.12	0.95	65	[19]
	9.4	55	0.4	—	—	[19]
	9.4	60	0.55	—	—	Настоящая работа
Метанол	2.8	20	0.13	0.71	25	[14]
	2.9	30	0.21	—	—	[14]
	2.9	(60)	(0.66)	4.0	—	[14]
Диоксан	0.86	25	0.02	1.23	340	[12]*
	0.86	40	0.03	1.87	320	[12]*
Этанол	0.86	25	0.06	1.4	550	[12]*
	0.86	40	0.11	2.03	350	[12]*
	1.0	60	0.55	—	—	[13]
	7.0	60	0.45	—	—	[13]
	0.88	20	0.20	0.92	20.6	[20]
Изопропанол	0.92	30	0.24	1.33	27.3	[20]
	0.5	25	0.62	22.0	600.0	[21]**
Вода (рН ~ 9.7)	0.9	26	1.4	~3.5	5.6	[8, 9, 22]
Вода (буфер, рН ~ 6.87)	1.0	60	1.3	—	—	Настоящая работа
Вода (рН ~ 9)	0.5	25	0.62	—	—	[21]**

\* В рассматриваемой работе расчет констант проводили с учетом 1.5 порядка реакции по мономеру. Не исключено, что именно с этим связано резкое выпадение численных значений констант, найденных в работе [12], из приведенного в таблице ряда констант.

\*\* Представленные в работе [21] значения элементарных констант существенно отличаются от ранее полученных в работах [8, 9, 22] и причины этого расхождения авторами не обсуждаются.

вакуумных перегонок над NaOH мономер фирмы "Merck" является максимально свободным от нежелательных примесей, получаемая для него кинетическая информация удовлетворительно воспроизводима и достоверна [40].

Основными продуктами гидролиза ВП в водных кислых средах являются 2-пирролидон, ацетальдегид и димерные продукты различной структуры, поскольку гидролизу подвергается не амидная связь, а связь =CH-N< [37]. Существенно, что образующийся ацетальдегид способен стимулировать далее полный гидролиз ВП по цепному механизму, а также играть роль ингибитора в реакции радикальной полимеризации ВП [38, 41].

Методами ЯМР и ГЖХ было установлено, что введение в водный раствор мономера в бидистилляте при рН ~ 7 даже небольших количеств веществ, содержащих кислотные группы (напри-

мер, проведение полимеризации ВП в водном растворе в присутствии широко применяемого инициатора  $\mu$ -пероксо-бис-(триоксосульфата)аммония в рабочих концентрациях  $5 \times 10^{-3}$  моль/л в процессе распада которого образуются анионы [10, 41]), сопровождается заметным гидролизом мономера уже в начальной стадии полимеризации ( $60^\circ\text{C}$ ). ММ образующегося при этом полимера также уменьшается. В то же время проведение реакции полимеризации ВП с этим же инициатором в водном растворе в присутствии фосфатного буфера (0.1 N раствор, рН ~ 6.86) исключает гидролиз мономера.

ВП, продукт фирмы "Merck", очищали трехкратной перегонкой в вакууме над щелочью ( $T_{\text{кип}} = 60\text{--}62^\circ\text{C}$ , 1–2 мм рт. ст.) с последующим контролем чистоты мономера методом ГЖХ [40], степень чистоты ВП составляла ~99.9% (присутствие ацетальдегида в мономере не обнаружено).

Кинетику радикальной полимеризации ВП исследовали при 60°C при малых конверсиях ( $q < 5\%$ ), после предварительного дегазирования реакционных растворов в вакууме, комбинируя методы дилатометрии и ЯМР-спектроскопии. Образующиеся полимеры осаждали в эфир с последующим двукратным переосаждением из метанольного раствора в эфир, после чего высушивали в вакууме при нагревании (30–40°C). В качестве инициатора применяли ДАК в интервале концентраций  $(1-7.5) \times 10^{-3}$  моль/л. Для исключения возможного гидролиза ВП все кинетические исследования проводили в бидистилляте в присутствии фосфатного буфера ( $\text{pH} \sim 6.86$ ). Отсутствие гидролиза контролировали методом ГЖХ. Предварительно было установлено, что наличие фосфатного буфера в реакционном растворе не оказывает заметного влияния на кинетику полимеризации ВП.

Показано, что полимеризация ВП в выбранных условиях не наблюдается в отсутствие радикального инициатора и полностью тормозится при добавлении в исходные растворы ингибитора – 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4-гидрокси-1-оксила (ТМО). Величина удельной контракции при полимеризации ВП была получена двумя независимыми методами – пикнометрии и ЯМР-спектроскопии. ПМР-спектры записывали на спектрометре “Varian T-60”, рабочая частота 60 МГц, с использованием внешнего стандарта – раствора тетраметилсилана в  $\text{CCl}_4$ , спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре “Bruker MSL-300” в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{D}_2\text{O}$ . Значения относительный  $\eta_{\text{отн}}$  и характеристической  $[\eta]$  вязкости растворов измеряли в вискозиметре Уббелоде при 30°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Квантово-химические расчеты модельных реакций роста ПВП, учет влияния растворителя*

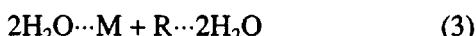
При отсутствии специфических взаимодействий между мономером (радикалом) и растворителем, способных привести к изменению электронной структуры реагентов, последний слабо влияет на константу скорости элементарного акта свободнорадикального присоединения [42], поскольку в переходном состоянии не происходит существенного разделения зарядов [42, 43]. Этот факт используется обычно при теоретических расчетах элементарных констант скорости роста в радикальной полимеризации [44].

В то же время образование комплексов между мономером (радикалом) и растворителем может повлиять как на динамические характеристики взаимодействующих частиц, так и на их реакционную способность в элементарном акте превращения [7]. При этом основные изменения элек-

тронных и энергетических характеристик молекул (ионов, радикалов) происходят в пределах первичной сольватной оболочки, добавление следующего слоя растворителя может вносить лишь незначительные корректизы [45].

Ранее в работе [23] было установлено, что специфическая сольватация при образовании водородных связей мономером (M) ВП (его радикалом R) с молекулой воды слабо влияет на величину энергии активации  $E_a$  реакции свободнорадикального присоединения, моделирующей элементарный акт роста в сильно разбавленных растворах в инертной и водной средах.

В данном исследовании рассмотрены модельные реакции роста в массе мономера и при мольном соотношении ВП :  $\text{H}_2\text{O}$ , равном 1 : 1 и 1 : 2:



Как и в работе [23], реакции роста рассматривались как двустадийный процесс – диффузия реагентов в клетку растворителя (и обратно) и химическое превращение в клетке. В рамках этого подхода, развитого North [46],  $k_p$  можно выразить через константу скорости химического превращения в клетке растворителя  $k_{\text{кл}}$  и константу диффузионного равновесия  $K_d$ , характеризующую стационарную концентрацию диффузионных пар в системе (имеется в виду, что химическая реакция медленней, чем транспортные процессы)

$$k_p = K_d k_{\text{кл}}$$

Разделение этих процессов является весьма существенным, поскольку, как показывает анализ литературных данных и обсуждаемые ниже результаты вискозиметрических измерений, резкое (носящее экстремальный характер) увеличение относительной вязкости ВП в водных растворах с изменением концентрации мономера в пределах образования первичной сольватной оболочки указывает на вероятную кинетическую значимость процессов диффузии в полимеризующейся системе в этой области концентраций.

Полуэмпирическим методом AM1 [47] были рассчитаны кривые потенциальной энергии реакций (1)–(3). Учитывая данные физико-химических исследований [3–5, 13, 16], указывающие на образование прочных ассоциатов мономера (его амидной группы) с растворителем в этой области концентраций ВП, в качестве реагентов в клетке рассматривались следующие ассоциированные и гидратированные структуры: M···R (I), M··· $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{R}$  (II),  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{M} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{R} \cdots \text{H}_2\text{O}$  (III).

Методика расчета (с полной оптимизацией геометрических параметров) и достаточная надежность процедуры AM1 применительно к

Таблица 2. Электронные и энергетические характеристики систем, рассчитанные методом AM1

Реакция	Структура	Заряды взаимодействующих атомов С				Кулоновский терм пары С(М)-С(Р), эВ	Энергия активации, кДж/моль		
		реагенты		переходное состояние					
		C(M)	C(R)	C(M)	C(R)				
1	I	-0.311	-0.193	-0.202	-0.075	1.0216	42.8		
2	II	-0.302	-0.192	-0.202	-0.076	1.0215	41.1		
3	III	-0.294	-0.188	-0.200	-0.074	1.0199	41.9		

рассматриваемым системам подробно обсуждалась в работе [23].

Как следует из расчета (табл. 2), несмотря на уменьшение отрицательного заряда концевого атома углерода виниловой группы мономера, величины  $E_a$  мало отличаются в реакционной серии (1)-(3). Происходит перераспределение зарядов на атомах в переходном состоянии по сравнению с исходным. Заряды на реакционном центре и двухцентровые термы кулоновского отталкивания в переходном состоянии практически равны для всех рассмотренных взаимодействий.

Установлено, что специфическая сольватация при образовании водородных связей с растворителем не влияет на электронную и геометрическую структуру переходных состояний реакций (1)-(3) и не должна изменяться в ряду растворителей различной полярности, поскольку перенос заряда в переходном комплексе мал. На основании этих данных можно полагать с большой долей вероятности, что энтропийные факторы взаимодействий (1)-(3) близки. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующий вывод: специфическая сольватация при образовании водородных связей с растворителем заметно не влияет на константу скорости  $k_{\text{кл}}$  химического превращения в клетке растворителя.

#### Вискозиметрические исследования

В настоящей работе исследована зависимость относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  ВП от мольного содержания мономера в водном растворе ( $30^{\circ}\text{C}$ ) (рис. 3, кривая 1). Эта зависимость проходит через максимум при  $[M] \sim 7$  моль/л. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае немономерного аналога ВП – метилпирролидона (кривая 2). На этом же рисунке для сравнения представлена зависимость  $\eta_{\text{отн}}$  от концентрации другого гидрированного аналога ВП – этилпирролидона, полученная в работе [48], при более низкой температуре ( $22^{\circ}\text{C}$ ).

Как видно, экстремальность исследуемой зависимости является характерной чертой рассмотренных соединений ряда пирролидона и может указывать на наличие в водных растворах этих соединений разных по составу и прочности ассо-

циатов пирролидонов с молекулами воды. На наличие экстремальной зависимости вязкости в системе N-замещенный амид пирролидонового ряда  $-\text{H}_2\text{O}$  обращали также внимание авторы целого ряда работ [3-5, 13, 16], изучавшие подобные системы с помощью различных физико-химических методов: ИК- и ЯМР-спектроскопии, измерения коэффициентов самодиффузии растворителей, вискозиметрические и калориметрические измерения. Несмотря на заметные различия в конкретных значениях вязкостей, во всех случаях положения максимума совпадают и соответствуют мольному отношению  $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{пирролидон}] = 2$ .

Приведенные факты можно рассматривать как указание на наибольшую прочность сольватных (гидратных) ассоциатов отмеченного состава. С этим предположением согласуются и данные калориметрических измерений [5]. Отметим, что на основании результатов, полученных нами вискозиметрическим методом при исследовании растворов ВП в МП (рис. 4), а также на основании

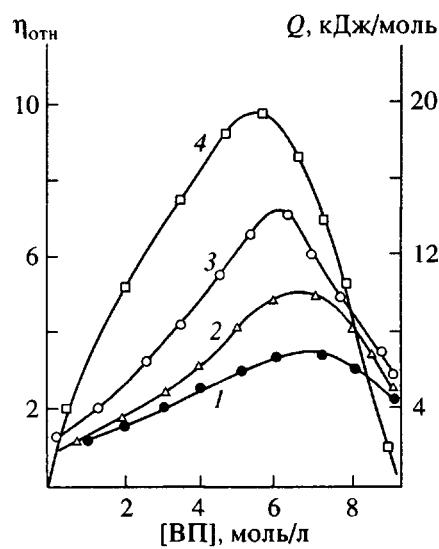


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости амидов (1-3) и теплоты смешения ВП (4) от их мольного содержания в водном растворе. 1 – ВП,  $30^{\circ}\text{C}$ ; 2 – МП,  $30^{\circ}\text{C}$ ; 3 – этилпирролидон,  $22^{\circ}\text{C}$  [48]; 4 – калориметрия.  $T = 25^{\circ}\text{C}$  [5].

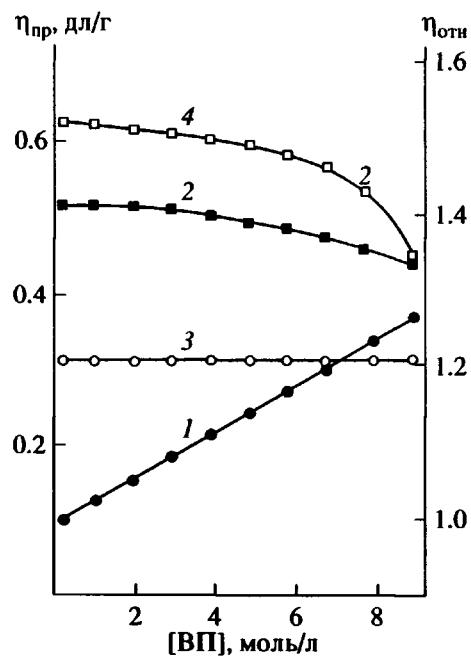


Рис. 4. Зависимости относительной  $\eta_{\text{отн}}$  (1, 2) и приведенной  $\eta_{\text{пр}}$  (3, 4) вязкостей растворов ВП (1, 3) и ПВП (2, 4) в МП.  $T = 30^\circ\text{C}$ .

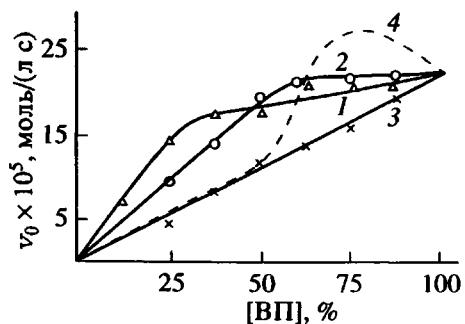


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации  $v_0$  от концентрации ВП в изопропаноле (1), метаноле (2), этилацетате (3) и в воде (4).  $[\text{ДАК}] = 8.2 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T = 50^\circ\text{C}$  [4].

данных работы [4] можно заключить, что при переходе от водных растворов ВП к растворам ВП в органических средах с менее выраженным протонодонорным характером зависимость  $\eta_{\text{отн}}$  от концентрации мономера монотонна и не носит экстремального характера.

При переходе к аprotонным растворителям (этилацетат, МП), в которых специфическая сольватация ВП, по всей вероятности, отсутствует, зависимость  $\eta_{\text{отн}}$  от  $[M]$  имеет линейный характер, а приведенная вязкость ( $\eta_{\text{пр}}$ , равная отношению  $\eta_{\text{отн}}/c$ ) в МП, как видно (рис. 4, кривая 3), имеет постоянное значение во всем исследованном диапазоне концентраций мономера. Именно в апро-

тонных растворителях (этилацетате, МП), как было показано в работах [4, 18], в отличие от водных растворов ВП при полимеризации также наблюдается линейная зависимость начальной скорости полимеризации ВП от исходной концентрации мономера (рис. 2 и 5) во всем изученном диапазоне концентраций ВП, причем кинетический порядок реакции по мономеру  $n = 1$ .

Обратимся к анализу результатов вискозиметрических измерений в водных растворах, моделирующих реакционные системы в условиях полимеризации ВП при малых степенях конверсии, т.е. в водных растворах, содержащих мономер, заранее полученный полимер (в количестве, соответствующем <2% конверсии мономера) и эффективный радикальный ингибитор для предотвращения полимеризации ВП в условиях вискозиметрических измерений.

На рис. 6 представлена зависимость  $\eta_{\text{отн}}$  указанных водных растворов. Сравним аналогичную зависимость для растворов ПВП и ВП в МП (рис. 4). Видно, что эта зависимость имеет довольно сложный вид. Если в области концентраций мономера  $[M] < 4$  моль/л (для этой области характерен более чем восьмикратный избыток молекул воды по сравнению с содержанием молекул мономера) изменение  $\eta_{\text{отн}}$  сравнительно невелико, то при последующем увеличении концентрации мономера происходит более резкое и весьма значительное уменьшение  $\eta_{\text{отн}}$ . Последнее может свидетельствовать об определенном конформационном переходе в макромолекуле ПВП в этих условиях, существенном "поджатии" клубков полимера при концентрировании раствора мономера ( $\eta_{\text{отн}}$  была измерена вплоть до концентрации  $[V\text{П}] = 7.5$  моль/л).

Весьма важным является то обстоятельство, что при увеличении содержания ВП в водном растворе качество растворителя для ПВП ухудшается. Это можно объяснить конкурентной гидратацией молекул мономера и полимера молекулами воды. С уменьшением содержания воды в системе снижается вероятность гидратации макромолекул ПВП из-за сравнительно большей гидрофильности молекул мономера, что, по всей вероятности, сопровождается и "сворачиванием" полимерных цепей. Это, естественно, отчетливее проявляется при более высоких концентрациях мономера (при  $[M] > 5$  моль/л), и в интервале концентраций мономера  $7.5 < [V\text{П}] < 8.5$  моль/л полимер полностью не растворяется в таких растворителях, представляя собой визуально прозрачный гель. При дальнейшем увеличении концентрации ВП (еще большем падении содержания воды) полимер снова приобретает растворимость.

Для указанной выше области концентраций мольное отношение мономера и воды находится в интервале  $1.5 < [\text{H}_2\text{O}] : [V\text{П}] < 0.5$ . Это означает,

что при концентрации  $[M] \sim 7$  моль/л практически все молекулы мономера находятся в комплексах с водой состава 1 : 2 и гидратация макромолекул ПВП становится маловероятной.

По-нашему мнению, ситуация принципиально меняется при последующем увеличении концентрации мономера, т.е. при  $[M] > 8.5$  моль/л, когда существенную роль начинают играть негидратированные молекулы мономера, концентрация которых, естественно, растет в данных условиях. Это способствует набуханию сравнительно компактных клубков макромолекул ПВП, которые по мере сольватации молекулами негидратированного мономера трансформируются сперва в пространственные физические сетчатые структуры и затем растворяются. Указанный процесс должен сопровождаться увеличением линейных размеров клубков полимерных цепей и их "разворачиванием", что, по-видимому, и проявляется в характере правой ветви кривой 2 на рис. 6.

Отметим важное для корректной интерпретации кинетических данных обстоятельство. По крайней мере в области концентраций мономера  $7.5 < [VП] < 8.5$  моль/л радикальная полимеризация ВП не является, строго говоря, гомогенной, и микрогетерогенность системы, как следует из изложенных выше результатов, имеет место уже при малых конверсиях мономера в полимер. Конечно, более точно о концентрационных границах области негомогенности можно будет судить только при проведении специальных физико-химических исследований обсуждаемых систем.

#### Кинетика начальной стадии полимеризации ВП

Выше уже обсуждалось влияние степени очистки исходного мономера, а также влияние pH водного раствора на скорость гидролиза ВП как факторов, которые необходимо учитывать при анализе кинетики полимеризации ВП. В настоящей работе был также рассмотрен вопрос о том, является ли значение удельной контракции ВП при полимеризации в водных средах в широком диапазоне концентраций мономера (вплоть до полимеризации в массе) величиной постоянной.

С этой целью исследовали зависимость относительной плотности мономера и полимера, а также зависимости вычисленных на основании этих данных значений удельной контракции при полимеризации ВП от состава бинарной смеси вода–мономер.

Полученные данные представлены на рис. 7. Кривые 1 (мономер) и 2 (полимер), соответствующие изотерме плотности, характеризуются наличием слабо выраженных экстремумов, соответствующих разным концентрациям мономера в водных растворах. Здесь уместно, по-видимому,

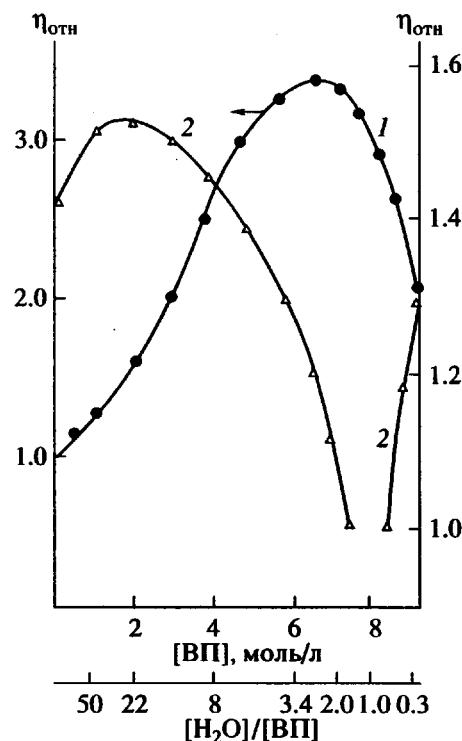


Рис. 6. Зависимость относительной вязкости растворов ВП (1) и ПВП (2) от мольной концентрации мономера в воде.  $[TMO] = 10^{-3}$  моль/л,  $c_{\text{ПВП}} = 0.6\%$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ .

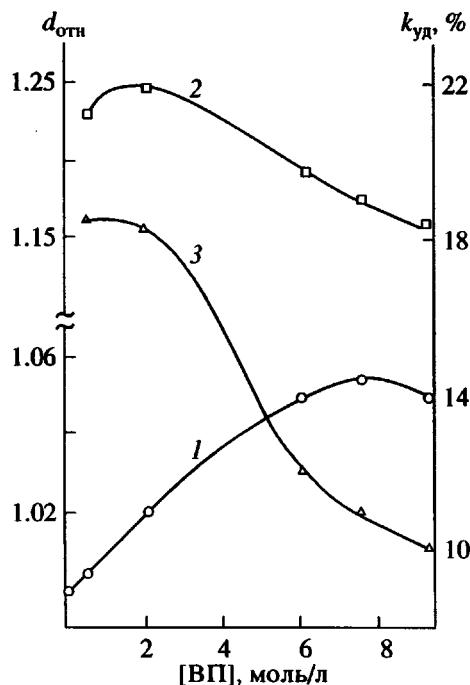


Рис. 7. Зависимость относительной плотности мономера (1), полимера (2) и контракции ВП (3) от мольного содержания ВП в водном растворе.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

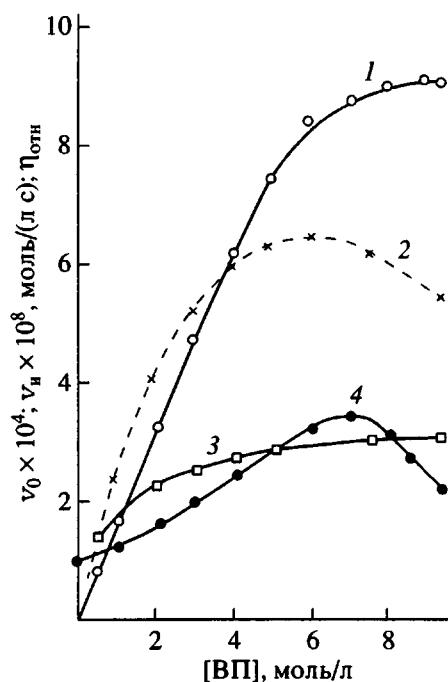


Рис. 8. Зависимость начальной скорости полимеризации (1), скорости инициирования (2), скорости инициирования (3) ( $10^{-5} \leq [\text{ТМО}] \leq 10^{-4}$  моль/л) и относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  ВП (4) от мольного содержания ВП в водном растворе. Кривая 2 рассчитана при фиксированном значении контракции ~15.4%.  $[\text{ДАК}] = 2.5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $pH \sim 6.86$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

сослаться на данные, полученные ранее в работе [49], в которой сообщалось, что изотерма плотности в системе МП— $\text{H}_2\text{O}$  также нелинейна в широком диапазоне составов, причем характер этой зависимости, как и характер зависимости вязкости от состава, практически однотипен в интервале 20–90°C.

Возвращаясь к рис. 7 отметим, что зависимость  $k_{\text{уд}}$  от состава бинарной смеси ВП— $\text{H}_2\text{O}$  имеет сложный вид и охватывает достаточно широкий интервал значений  $k_{\text{уд}}$ . Понятно в этой связи, что ошибочны были бы попытки интерполяции значений  $k_{\text{уд}}$  для промежуточных составов только на основании двух “крайних” значений  $k_{\text{уд}}$ , т.е. для полимеризации в очень разбавленных растворах и соответственно для случая полимеризации в массе, равно как и использование только одного фиксированного значения  $k_{\text{уд}}$  для расчета значений начальной скорости полимеризации  $v_0$  в широком диапазоне концентрации мономера. Эти соображения в полной мере относятся и к результатам работ [4] и [18] по кинетике начальной стадии полимеризации ВП в водных средах (рис. 1 и 2). Так в работе [18]  $v_0$ , а также зависимость  $k_{\text{эф}} = v_0/[M]$  от состава раствора рассчитывалась с

помощью только одного фиксированного значения  $k_{\text{уд}} = 20\%$ , что, очевидно, некорректно.

Принципиально важные для понимания особенностей исследуемой реакции результаты были получены при изучении зависимости  $v_0$  (результаты дилатометрии с использованием переменных значений удельной контракции) от состава исходного водного раствора мономера (рис. 8, кривая 1). На этом же рисунке приведена для сравнения зависимость, рассчитанная на основе тех же кинетических данных, но с использованием лишь одного фиксированного значения  $k_{\text{уд}} = 15.36$  (что соответствует значению  $k_{\text{уд}}$  при  $[M] = 4$  моль/л, кривая 2). Приводимые здесь кинетические данные хорошо воспроизводимы.

Использованный нами подход для кинетического описания полимеризации ВП при малых конверсиях позволил снять целый ряд вопросов, во всяком случае для интервала  $1 < [M] < 6$  моль/л, равно как и избежать необходимости поиска нетривиальных объяснений необычных кинетических эффектов, которые, как полагали ранее, присущи этой реакции.

На рис. 8, кривая 3, приведена также зависимость скорости инициирования  $v_n$  (во всех случаях порядок по инициатору равен 0.5) от концентрации мономера в водном растворе. Изменение  $v_n$  в исследованном диапазоне концентраций мономера незначительно влияет на изменение начальной скорости полимеризации.

Как видно из рис. 9, при полимеризации ВП в изученных условиях наблюдаются сравнительно небольшие и монотонные изменения отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  (кривая 3) и  $k_{\text{эф}}$  (или  $v_{\text{пр}}$ , кривая 2) с изменением концентрации мономера. При этом в достаточно широком диапазоне концентраций  $0.5 \leq [M] \leq 5$  моль/л зависимость  $v_0$  от  $[M]$  линейна (кривая 1) и сохраняется первый порядок реакции по мономеру (рис. 10).

Полученные результаты означают также, что, несмотря на участие в реакции различных гидратированных форм мономера и связанные с такой гидратацией вязкостные эффекты, а также, по-видимому, и конформационные изменения в образующихся макромолекулах, указанные факторы не оказывают существенного влияния на эффективную реакционную способность полимеризующихся частиц (в данной концентрационной области, как видно из рис. 9, изменение отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  невелико и составляет ~1.5). Это согласуется с результатами квантово-химических расчетов и полученными нами ранее кинетическими данными по радикальной сополимеризации ВП и N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида (ДМАХ) в водных и спиртовых средах [50].

В работах [50, 51] было установлено, что при радикальной сополимеризации ВП и ДМАХ как в водном, так и в метанольном растворах, при суммарной концентрации сомономеров  $1 \leq [M] \leq 4$  моль/л в интервале 40–70°C состав образующихся сополимеров строго соответствует составу исходной мономерной смеси. Это означает, что рассматриваемая сополимеризационная система относится к редко встречающемуся типу “азеотропных” систем, в которой эффективные константы сополимеризации  $r_1^{\text{зф}} = r_2^{\text{зф}} = 1$ . Таким образом, данные сополимеризации свидетельствуют в пользу неизменности реакционной способности и, следовательно,  $k_p$  сомономеров и, что важно в данном случае, ВП, в достаточно широком диапазоне концентрации мономера.

Следует, конечно, попытаться выявить причины кинетических эффектов, обнаруженных при исследовании полимеризации ВП в концентрированных водных растворах. Как видно из рис. 10, в области концентраций мономера  $6 < [\text{ВП}] < 9.4$  моль/л наблюдается отклонение начальной скорости полимеризации от первого порядка по мономеру (на рис. 9 соответствующие этой концентрационной области участки зависимостей  $k_p/k_o^{1/2}$  и  $v_{\text{пр}}$  от  $[\text{ВП}]$  (кривые 2 и 3) показаны штриховой линией, поскольку они рассчитывались по уравнению с учетом первого порядка по мономеру). Если бы речь шла о реакции полимеризации в системе, где свойства исходного раствора изменились бы несущественно с увеличением концентрации мономера, то формально можно было бы констатировать наличие “отрицательного” и переменного порядка реакции по мономеру. Особенность данной ситуации состоит в том, что именно в отмеченном интервале концентраций ВП происходит наиболее существенное изменение свойств исходных растворов мономера, обусловленное резким снижением мольного содержания воды по сравнению с  $[\text{ВП}]$  ( $3.4 < [\text{H}_2\text{O}]/[\text{ВП}] < 0$ ).

Таким образом, в условиях полимеризации при увеличении концентрации ВП ощутимо изменяется состояние полимеризующихся частиц, представляющих собой смесь гидратированных и негидратированных мономеров и макрорадикалов.

Как отмечалось выше, молекулы мономера более гидрофильны по сравнению с макромолекулами и успешно конкурируют с последними за молекулы воды. Следствием этого является весьма заметное изменение вязкости реакционных растворов и конформационного состояния растущих цепей при увеличении концентрации ВП, ухудшение растворимости, а затем и полная потеря растворимости образующихся негидратированных макромолекул в реакционном растворе. Это приводит к нарушению гомогенности при по-

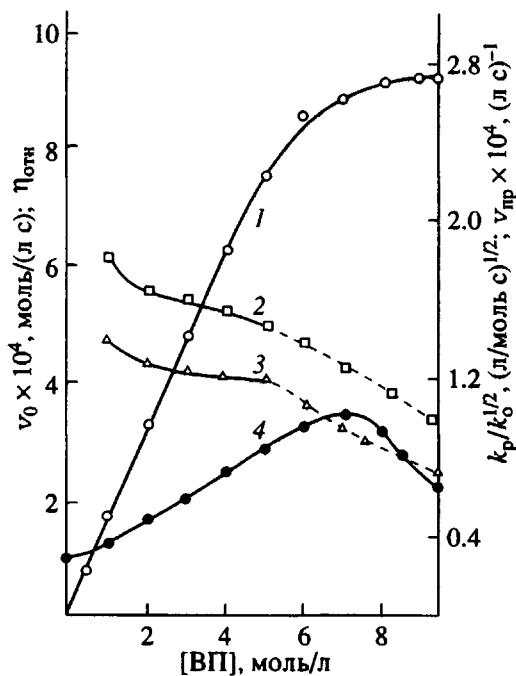


Рис. 9. Зависимость начальной (1) и приведенной (2) скорости полимеризации,  $k_p/k_o^{1/2}$  (3) и  $\eta_{\text{отн}}$  раствора ВП (4) от его мольного содержания в воде.  $[\text{ДАК}] = 2.5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $\text{рН} \sim 6.86$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{пр}} = v_0/[M]$ .

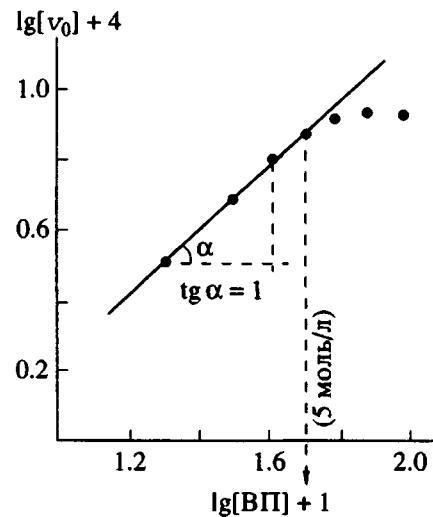


Рис. 10. Зависимость начальной скорости полимеризации ВП от концентрации мономера.  $[\text{ДАК}] = 2.5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{рН} \sim 6.86$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

лимеризации даже при малых конверсиях, особенно при  $[\text{ВП}] = 8$  моль/л. В связи с этим количественные значения начальной скорости полимеризации, полученные для указанного интервала концентраций ВП, следует воспринимать с известной

осторожностью (за исключением случая полимеризации ВП в массе, когда полимеризация протекает гомогенно). Вместе с тем тенденция к изменению начальной скорости полимеризации от концентрации ВП в данной области концентраций мономера не вызывает сомнений: происходит нелинейное и монотонное падение значений  $v_0$  и отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  по мере увеличения концентрации мономера вплоть до полимеризации в массе (при этом вклад элементарной реакции инициирования в указанные изменения скорости полимеризации незначителен).

Априори можно полагать, что отмеченное выше изменение свойств реакционных растворов при концентрировании должно прежде всего влиять на константу скорости бимолекулярного обрыва цепей как диффузионно-контролируемой реакции. К сожалению, количественная информация об элементарных кинетических константах  $k_p$  и  $k_o$  при полимеризации ВП в интересующем нас диапазоне концентраций мономера ( $6 < [M] < 9$  моль/л) отсутствует. Можно сравнить лишь значения элементарных констант роста и обрыва цепей при полимеризации ВП в разбавленных водных растворах ( $[M] \sim 1$  моль/л) и в массе, а также в ряде органических растворителей (табл. 1). Это сравнение, однако, позволяет сделать весьма примечательные выводы.

Константы скорости роста цепи  $k_p$  при полимеризации ВП ( $20^\circ\text{C}$ ) в массе, метаноле, изопропаноле в пределах ошибок опыта совпадают ( $\sim 1 \times 10^3$  л/моль с) и близки к значению  $k_p$  для водного раствора ( $\sim 3.5 \times 10^3$  л/моль с,  $26^\circ\text{C}$ ) [8, 9, 22].

Константа скорости бимолекулярного обрыва цепей  $k_o$  при полимеризации ВП в массе ( $65 \times 10^6$  л/моль с,  $20^\circ\text{C}$ ) на порядок превышает константу скорости обрыва цепей при полимеризации ВП в водных средах ( $6.0 \times 10^6$  л/моль с,  $26^\circ\text{C}$ ) [8, 9, 22].

Как следует из приведенных нами данных, величина  $k_p$  при полимеризации ВП мало зависит от природы растворителя (в данном ряду при данной температуре). Можно полагать также, что величина  $k_o$  при полимеризации данного мономера должна существенно зависеть от степени гидратации макрорадикалов роста цепи.

Анализ совокупности экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, свидетельствует о том, что существенный вклад в изменение отношения элементарных констант роста и обрыва цепей при переходе от линейного участка зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации мономера к полимеризации в массе вносит, по-видимому, изменение скорости бимолекулярного обрыва.

Авторы выражают благодарность В.Д. Оппенгейму за проведение спектральных исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Breitenbach J.W., Schmidt A. // Monatsh. Chem. 1952. B. 83. N. 3. S. 833.
2. Breitenbach J.W., Schmidt A. // Monatsh. Chem. 1952. B. 83. N. 5. S. 1288.
3. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
4. Senogles E., Thomas R.A. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1975. № 49. P. 203.
5. Senogles E., Thomas R.A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1978. V. 16. № 11. P. 555.
6. Спирин Ю.Л. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 7. С.1201.
7. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
8. Громов В.Ф., Хомиковский П.М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 1943.
9. Гальперина Н.И., Громов В.Ф., Хомиковский П.М. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 4. С. 287.
10. Senogles E., Thomas R.A. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1976. № 55. P. 241.
11. Davis Y.E., Senogles E. // Austr. J. Chem. 1981. V. 34. № 7. P. 1413.
12. Аллаев Ж., Гафуров Б.Л., Рашидова С.Ш. // Узб. хим. журн. 1983. № 6. С. 37.
13. Bamford C.H., Schofield E., Michael D.J. // Polymer. 1985. V. 26. № 6. P. 945.
14. Спирин Ю.Л., Яцимирская Т.С. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 7. С. 515.
15. Кирш Ю.Э., Соколова Л.В. // Хим.-фармацевт. журн. 1983. № 6. С. 711.
16. Карапутадзе Т.М., Шумской В.И., Кирш Ю.Э. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1854.
17. Robinson B.V., Sullivan F.M., Borzella J.F., Schwarz S.L. PVP. A Critical Review of the Kinetics and Toxicology of Polyvinyl-Pyrrolidone (Povidone). Michigan : Lewis Publ., 1990.
18. Кирш Ю.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 2. С. 98.
19. Агасандян В.А., Тросман Э.А., Багдасарьян Х.С., Литманович А.Д., Штерн В.Я. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 9. С. 1580.
20. Kaplan R.H., Rodrigues F. // J. Appl. Polym. Sci., Symp. 1975. № 26. P. 181.
21. Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Карапутадзе Т.М., Кирш Ю.Э., Пурмаль А.П. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 420.
22. Громов В.Ф. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1969.
23. Тимофеева Л.М., Кабанова Е.Ю., Мартыненко А.И., Топчиев Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т.38. № 6. С. 1.
24. Molyneux P., Frank H.P. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 38. № 15. P. 3169.

25. *Molyneux P., Frank H.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 38. № 15. P. 3175.
26. *Molyneux P., Frank H.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 22. P. 4753.
27. *Molyneux P., Ahmed G.S.* // Kolloid. Z. und Z. für Polymere. 1973. B. 251. № 5. S. 310.
28. *Molyneux P., Cornarakis-Lentzos M.* // Colloid Polym. Sci. 1979. V. 257. № 8. P. 855.
29. *Masami Inoue, Takajuki Otsu* // J. Polym. Sci. A. 1976. V. 14. № 8. P. 1933.
30. *Gargallo F., Radic D.* // Polymer. 1983. V. 24. № 1. P. 91.
31. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. С. 91.
32. *Jellinek H.H.J., Fok S.Y.* // Kolloid. Z. und Z. für Polymere. 1967. B. 220. N. 2. № 9. S. 122.
33. *Ueberreiter K.* // Colloid Polym. Sci. 1982. V. 260. № 1. P. 37.
34. *Guven O., Eltan E.* // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 11. S. 3129.
35. *Guven O., Yigit F.* // Colloid Polym. Sci. 1984. V. 262. № 11. P. 892.
36. *Repple W.* Polyvinylpyrrolidone. Weinheim: Chemie, 1954.
37. *Breitenbach Y.W.* // J. Polym. Sci. 1957. V. 23. № 104. P. 949.
38. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2nd ed. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1989. V. 17. P. 201.
39. Энглинская Л.В., Шелухина Г.Д., Летунова А.Б., Малс И.А., Карапутадзе Т.М., Ермолов А.В., Кирш Ю.Э. // Хим.-фармацевт. журн. 1982. Т. 16. № 4. С. 458.
40. Громова Г.Л., Шукрова К.И., Королев А.А., Кабанова Е.Ю., Мартыненко А.И., Сычева Т.И., Миронова А.И., Топчев Д.А., Березкин В.Г. // Завод. лаб. 1993. Т. 59. № 12. С. 13.
41. *Ferguson J., Rajan S.W.* // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. № 7. P. 627.
42. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991.
43. *Воловик С.В., Дядюша Г.Г., Станинец В.И.* Региоселективность и реакционная способность свободных радикалов в процессах присоединения и ароматического замещения. Киев: Наукова думка, 1988. С. 5.
44. *Heuts J.P.A., Gilbert R.G., Radom L.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 26. P. 8711.
45. *Basilevsky M.V., Chudinov G.E., Napolov D.V., Timofeeva L.M.* // Chem. Phys. 1993. V. 173. № 2. P. 345.
46. *Morth A.M.* The Collision Theory of Chemical Reaction in Liquids. New York: Wiley, 1964.
47. *Dewar M.J.S., Zoebish E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
48. *Rotschild W.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 25. P. 8676.
49. *Гранжан В.А., Кириллова О.Г., Савенко Л.М., Колесник М.И.* Химия и технология азотных удобрений. Химия и технология продуктов органического синтеза. Физико-химические исследования. Тр. Государственного института азотной промышленности. М.: 1969. Вып. 1. Ч. 1. С. 20.
50. *Топчев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Тимофеева Л.М., Оппенгейм В.Д., Шашков А.С., Драбкина А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1242.
51. *Топчев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Варюшина Г.Н., Кузнецов О.Ю., Пальгунов Л.П., Карапутадзе Т.М., Кирш Ю.Э.* А. с. 1578083 СССР // Б. И. 1990. № 26.

## Kinetic Anomalies in the Radical Polymerization of *N*-Vinylpyrrolidone

**D. A. Topchiev, A. I. Martynenko, E. Yu. Kabanova, and L. M. Timofeeva**

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

The peculiarities of the radical polymerization of *N*-vinylpyrrolidone in aqueous solutions and in bulk were studied, and the observed kinetic anomalies were explained. Using quantum-chemical calculations, the reactivities of free and hydrated polymerizing species (monomers and radicals) were estimated quantitatively. The effects of the nature and composition of the starting mixtures on the initial rate of polymerization and the variation in the viscosities of the reaction solutions due to hydration of the polymerizing species were investigated. The reasons for the extremal dependence of the initial rate of polymerization on the composition of the starting mixtures are discussed, and the contribution of elementary events to the overall kinetics of the process is estimated.