

УДК 541(64+515):547.398.1

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГИДРОФОБНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛАМИДА¹

© 1998 г. А. И. Барабанова, Е. В. Бунэ, А. В. Громов, В. Ф. Громов

Государственный научный центр Российской Федерации
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова"
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 23.12.97 г.

Принята в печать 20.04.98 г.

Изучена радикальная полимеризация акриламида, N-бутилакриламида и N-октилакриламида в смесях воды с ТГФ различного состава. Показано, что скорость полимеризации N-алкилпроизводных акриламида в зависимости от состава смеси вода–ТГФ проходит через максимум, тогда как при полимеризации акриламида скорость процесса уменьшается при добавлении к воде ТГФ во всем изученном интервале их соотношений. Положение максимума на кривой зависимости скорости полимеризации от состава смеси наблюдается для N-бутилакриламида при 35%-ном мольном содержании воды, а для N-октилакриламида – при содержании воды 15 мол. %. Анализ кинетических результатов, а также полученных в работе данных ЯМР-спектроскопии и вискозиметрии позволяет сделать вывод о существенной роли гидрофобных взаимодействий в процессе радикальной полимеризации водорастворимых мономеров в водно-органических растворителях.

Одной из отличительных особенностей радикальной полимеризации водорастворимых мономеров является значительное влияние природы растворителя на общую скорость процесса и константы скорости реакций роста k_p и обрыва цепи. Особенно резкое изменение кинетических параметров процесса наблюдается при переходе от воды к органическим растворителям. Ранее нами было показано, что добавление даже небольших количеств органического растворителя к водному раствору акриламида сопровождается резким уменьшением как общей скорости полимеризации, так и величины k_p . Действительно, добавление к водному раствору акриламида уже 10 мол. % ДМСО приводит к уменьшению значения k_p почти в 2 раза; при дальнейшем добавлении органического растворителя скорость реакции роста цепей изменяется в меньшей степени [1]. Еще более резкое уменьшение скорости полимеризации акриламида происходит при добавлении к воде менее полярного, чем ДМСО, органического растворителя, например диоксана.

По нашему мнению, такой характер изменения скорости реакции роста полимерных цепей обусловлен гидрофобными взаимодействиями между углеводородными полимерными цепями водорастворимых полимеров, в частности поликариламида, и молекулами воды, которые способствуют возникновению гидрофобной агрегации полимерных цепей. Такая агрегация может приводить к возникновению в реакционной системе микродоменов типа мицелл. Появление в водных растворах гидрофобно-модифицированных полимеров такого рода агрегатов установлено экспериментально в ряде работ [2–6], причем показано [6], что гидрофобные микродомены присутствуют в полимерных растворах даже при их разбавлении до 10⁻³%. Наличие в системе таких мицеллоподобных агрегатов способно привести к "мицеллярному катализу" реакции роста цепи, вызывающему значительное увеличение скорости этой реакции в воде по сравнению с полимеризацией в органическом растворителе [7]. При добавлении к водному раствору мономера органического растворителя вероятность подобного рода гидрофобной ассоциации полимерных цепей уменьшается (по-разному для различных органических растворителей [8]). Кроме того,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32785).

в этом случае может изменяться природа взаимодействий, т.е. переход от межмолекулярного взаимодействия к внутримолекулярному, следовательно, и к изменению плотности таких агрегатов [9]. Все это может объяснить наблюдавшую зависимость скорости полимеризации от состава смеси вода–органический растворитель.

Естественно полагать, что гидрофобные взаимодействия, приводящие к образованию мицеллоподобных агрегатов и обусловливающие зависимость скорости полимеризации от состава водно-органической смеси, в значительной мере зависят от гидрофобности мономера и образующегося полимера. В связи с этим для подтверждения роли гидрофобных взаимодействий в процессе полимеризации водорастворимых мономеров нами изучено влияние состава водно-органического растворителя (вода–ТГФ) на радикальную полимеризацию акриламида и двух его производных, содержащих в качестве заместителя гидрофобные алкильные группы различной длины, а именно N-*n*-бутил-(БАА) и N-*n*-октилакриламида (ОАА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли акриламид фирмы "Mitsubishi Chemical Ind.", возогнанный в вакууме при 45–50°C. $T_{пл} = 84.5^{\circ}\text{C}$.

N-Бутилакриламид фирмы "Fluka" возгоняли в вакууме при 70°C.

Синтез N-*n*-октилакриламида проводили по реакции акрилоилхлорида с триметилсилированным амином, который в свою очередь получали при взаимодействии соответствующего амина с трихлорметилсиланом. В отличие от применяемой обычно для синтеза N-алкилзамещенных реакции между акрилоилхлоридом и соответствующим алкиламином этот метод позволяет облегчить стадию выделения и очистки синтезированного мономера и таким образом повысить его выход.

К раствору 15.4 г акрилоилхлорида в 50 мл сухого метиленхлорида при охлаждении льдом (температура в реакторе 5–7°C) в течение 1.5 ч добавляли при интенсивном перемешивании раствор 34.2 г N-триметилсилил-N-(*n*-октил)амина в 50 мл сухого метиленхлорида. Смесь нагревали до комнатной температуры и оставляли на ночь. Затем растворитель упаривали при температуре бани ниже 25°C. Остаток представлял собой слегка желтые кристаллы. К этим кристаллам добавляли 80 мл гексана и оставляли вымораживаться при –5°C. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывали на стеклянном фильтре. Выделили 29.2 г (выход 94%) вещества, температура плав-

ления которого 35–36°C (согласно работе [10], температура плавления ОАА находится в пределах 30–35°C).

В работе использовали бидистilledированную воду.

ТГФ в течение нескольких суток сушили над KOH при комнатной температуре, а затем перегоняли над гидридом кальция, $T_{кип} = 66^{\circ}\text{C}$.

Полимеризацию проводили при 45–55°C под действием радикальных инициаторов (ДАК или персульфата калия). Кинетику процесса изучали дилатометрическим методом. Перед полимеризацией реакционную смесь освобождали от растворенного воздуха многократным замораживанием и оттаиванием в вакууме. За ходом реакции следили по смещению уровня жидкости в капилляре дилатометра. Смещение уровня жидкости в капилляре дилатометра на 1 мм соответствовало в условиях наших опытов образованию 0.2–0.3% полимера. Величину контракции, используемую для расчета скорости полимеризации, рассчитывали из гравиметрических данных. Она составляла 0.23 см³/г для акриламида, 0.40 см³/г для БАА и 0.58 см³/г для ОАА.

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C снимали на спектрометре Bruker AM-300 при 25°C. В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан. Точность определения химических сдвигов составляла 0.01 м.д.

Вязкость полимерных растворов измеряли в модифицированном вискозиметре Уббелоде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе изучена зависимость общей скорости полимеризации акриламида и ряда его производных от состава смеси вода–ТГФ, используемой в качестве растворителя. Полимеризацию акриламида проводили при концентрации мономера 0.5 моль/л; при использовании гидрофобно-модифицированных мономеров их концентрация составляла 0.2 моль/л. Концентрация инициатора 1×10^{-3} – 1×10^{-2} моль/л. Во всех случаях полимеризация протекает без индукционного периода с постоянной начальной скоростью.

Из приведенных на рис. 1 данных следует, что скорость полимеризации акриламида значительно уменьшается при добавлении к воде уже небольших количеств ТГФ. При дальнейшем увеличении количества органического растворителя в смеси (вплоть до 50 мол.%) скорость реакции монотонно уменьшается. Аналогичный характер зависимости скорости полимеризации акриламида от состава растворителя был обнаружен ранее

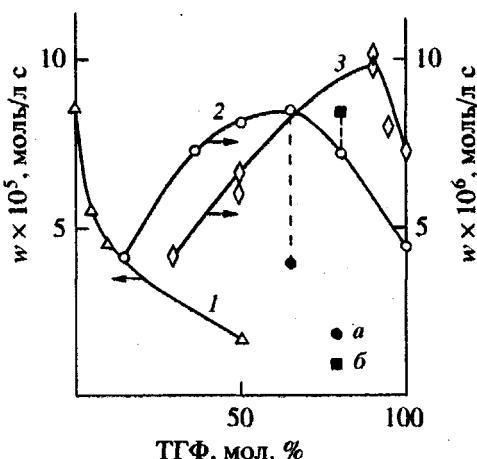


Рис. 1. Зависимость общей скорости полимеризации акриламида (1), БАА (2) и ОАА (3) от состава используемой в качестве растворителя смеси вода-ТГФ. Концентрация мономера 0.5 (1) и 0.2 моль/л (2, 3); концентрация персульфата калия 1×10^{-3} (1), ДАК 1×10^{-2} моль/л (2, 3); $T = 45$ (1) и 55°C (2, 3). Полимеризация БАА в присутствии 0.2 моль/л мочевины (а) и NaBr (б).

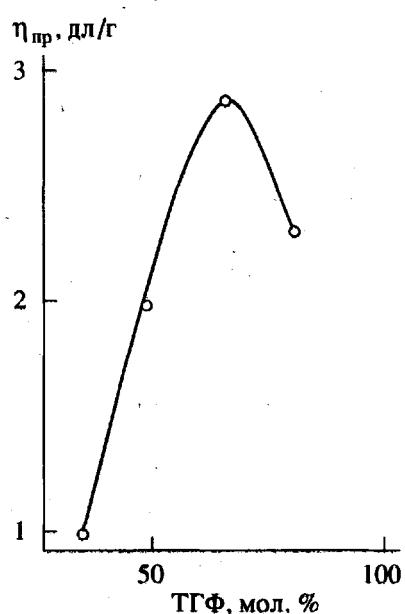


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ раствора полибутилакриламида от содержания воды в смешанном растворителе вода-ТГФ. Концентрация полимера 0.2 г/дл, $T = 30^\circ\text{C}$.

и в системе вода-ДМСО [1]. Следует отметить, что в отличие от системы вода-ДМСО, когда полимеризация протекает в гомогенных условиях при всех содержаниях органического растворителя, в системе вода-ТГФ полимеризация акрила-

мида в гомогенных условиях протекает лишь в присутствии в смеси не более 15 мол. % ТГФ.

Другая картина наблюдается при полимеризации БАА и ОАА. Зависимости скорости полимеризации этих мономеров от состава растворителя имеют вид кривых с максимумом (рис. 1). Положение максимума различно для БАА и ОАА. Для БАА скорость полимеризации достигает максимума при содержании в смеси воды 35 мол. %. Интересно отметить, что величина приведенной вязкости раствора полибутилакриламида в зависимости от состава растворителя также проходит через максимум вблизи мольного соотношения вода : ТГФ = 35:65 (рис. 2). Для ОАА положение максимума на кривой зависимости общей скорости полимеризации от состава растворителя смещено в область 80–90 мол. % ТГФ.

Состав растворителя оказывает влияние и на положение сигналов групп $\text{CH}=\text{}$, $\text{CH}_2=$ и $\text{C}=\text{O}$ в спектрах ЯМР изученных мономеров: увеличение содержания воды в смеси вода-ТГФ сопровождается некоторым изменением хим. сдвигом ^1H и ^{13}C этих групп (таблица). Такое изменение спектра ЯМР обусловлено образованием водородной связи между $\text{C}=\text{O}$ амидной группы мономера и водой. В акриламидных мономерах имеется сопряжение между группами $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$. Поэтому наблюдаемое в результате комплексообразования изменение электронной плотности на атоме углерода карбонильной группы должно приводить к изменению электронной плотности на двойной связи $\text{C}=\text{C}$ мономеров, а следовательно, и к изменению их реакционной способности [1]. Однако в то время как зависимость общей скорости полимеризации замещенных акриламидов от состава растворителя проходит через максимум, зависимость между хим. сдвигом и содержанием воды в смешанном растворителе для этих мономеров, как и для акриламида, монотонна.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что изменение скорости полимеризации изученных мономеров с изменением состава растворителя обусловлено не только изменением истинной реакционной способности этих мономеров при добавлении органического растворителя к воде, но связано и с наблюдаемым при этом изменением информационных характеристик полимеров.

Химические сдвиги ядер ^1H и ^{13}C производных акриламида в различных растворителях*

Растворитель	δ_{H} , м. д.		δ_{C} , м. д.		
	$\text{CH}_2=$	$\text{CH}=$	$\text{CH}_2=$	$\text{CH}=$	$\text{C}=\text{O}$
Акриламид					
ТГФ	6.22; 5.51	6.15	123.7	130.3	165.5
ТГФ : $\text{D}_2\text{O} = 50 : 50$	6.28; 5.63	6.19	125.0	129.5	167.1
ТГФ : $\text{D}_2\text{O} = 10 : 90$	6.23; 5.72	6.15	127.2	128.8	169.2
БАА					
ТГФ : $\text{D}_2\text{O} = 80 : 20$	6.22; 5.41	6.12	122.4	131.6	163.5
ТГФ : $\text{D}_2\text{O} = 50 : 50$	6.24; 5.45	6.13	122.9	131.3	163.9
ТГФ : $\text{D}_2\text{O} = 26 : 74$	6.26; 5.49	6.13	123.4	131.1	164.1
ОАА					
ТГФ	6.20; 5.46	6.15	122.6	130.7	163.5
ТГФ : $\text{D}_2\text{O} = 90 : 10$	—	—	122.8	130.5	163.5
ТГФ : $\text{D}_2\text{O} = 50 : 50$	6.24; 5.54	6.17	122.9	130.1	163.6

* Спектры ЯМР записывали в филиале отделения ЯМР (ИОХ РАН) центра коллективного пользования.

Полученные результаты показывают также, что чем более гидрофобный мономер мы используем, тем меньшие количества воды оказывают влияние на кинетику процесса, приводя к росту скорости полимеризации. Как указано выше, такое поведение связано, вероятно, с образованием гидрофобных микродоменов в растворе при добавлении воды к органическому растворителю. Естественно, чем более гидрофобный мономер используется для полимеризации, тем при меньших количествах воды происходит образование такого рода микродоменов, приводящих к "микеллярному катализу" реакции полимеризации [1]. В соответствии с данными о гидродинамических свойствах растворов различных гидрофобномодифицированных полимеров, а также ряда сополимеров акриламида с сомономерами, содержащими гидрофобные группы [11–13], установленное влияние состава растворителя на приведенную вязкость растворов полимеров БАА в смеси вода–ТГФ (рис. 2) является доказательством наличия гидрофобных взаимодействий в этой системе.

Падение скорости полимеризации БАА и ОАА в реакционных смесях, содержащих более

35 и 15–20 мол. % воды соответственно может быть обусловлено увеличением плотности образующихся в результате гидрофобного взаимодействия микродоменов [9].

На важную роль гидрофобных взаимодействий при полимеризации изученных нами мономеров в водно-органических средах указывает также тот факт, что добавление к реакционной системе небольших количеств соединений, влияющих на гидрофобные взаимодействия в системе, сопровождается изменением скорости полимеризации БАА (рис. 1). Действительно, добавление к раствору БАА в смеси вода–ТГФ (65 мол. % ТГФ) эквимольного по отношению к мономеру количества мочевины, которая, как известно, нарушает гидрофобные взаимодействия [9], приводит к значительному уменьшению скорости полимеризации. С другой стороны, добавление к раствору БАА в смеси вода–ТГФ (20 : 80 мол. %) бромистого натрия – агента, усиливающего гидрофобные взаимодействия [9], приводит к некоторому увеличению скорости полимеризации (рис. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Телешов Э.Н. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 530.
- McCormick C.L., Nanaka T., Johnson B. // Polymer. 1988. V. 29. № 4. P. 731.
- Winnik F.M., Davidson A.R., Hammer G.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 8. P. 1876.
- McCormick C.L., Hoyle G.E., Clark M.D. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 11. P. 2397.
- Ezzel S.A., McCormick C.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 8. P. 1881.
- Ringsdorf H., Simon J., Winnik F.M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5353.
- Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 11. С. 1729.
- Jiang Xi-Kui // Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. № 2. P. 362.
- Chang Y., McCormick C.L. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 26. P. 6121.
- Yang H.W., Pacansky T.J. Pat. 4906716 USA, 1990.
- McCormick C.L., Hester R.D., Morgan S.E., Safiedine A.M. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 9. P. 2124.
- McCormick C.L., Chen G.S., Hutchinson B.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 11. P. 3103.
- Барабанова А.И., Бунэ Е.В., Громов В.Ф., Изюминников А.Л., Телешов Э.Н., Якушина Т.А. // Журн. прикл. химии (в печати).

Radical Polymerization of Hydrophobic Acrylamide Derivatives

A. I. Barabanova, E. V. Bune, A. V. Gromov, and V. F. Gromov

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

Abstract—The radical polymerization of acrylamide, N-butylacrylamide, and N-octylacrylamide in water-THF mixtures with varying compositions was studied. It is shown that, for N-alkylacrylamide derivatives, the rate of polymerization plotted as a function of the water-THF mixture compositions goes through a maximum, whereas, in the acrylamide polymerization, the rate of the process decreases as THF is added to water within the entire range of their ratios. The plot of the polymerization rate versus the mixture composition shows a maximum at the 35 and 15 mol % water content for N-butylacrylamide and N-octylacrylamide, respectively. Analysis of the results of kinetic experiments, as well as the data of NMR spectroscopy and viscometry, allows us to conclude that hydrophobic interactions play an important role in the radical polymerization of water-soluble monomers in aqueous-organic solvents.