

УДК 541(64+14):547.745

ФОТОИНИЦИРОВАННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С МОНОМЕРАМИ ВИНИЛОВОГО РЯДА

© 2004 г. А. Ф. Маслюк, С. Ф. Керча, Д. Б. Шахнин, Г. К. Березницкий,
Н. А. Шиханова, И. М. Сопина, С. А. Кудинов

Институт биохимии им. А.В. Палладина
Национальной академии наук Украины
01601 Киев, ул. Леонтовича, 9

Поступила в редакцию 11.03.2003 г.
Принята в печать 11.12.2003 г.

Методом фотодилатометрии изучена фотосополимеризация N-венилпирролидона с ненасыщенными мономерами на начальной стадии процесса в равнообъемной смеси диоксан : вода. Показано, что N-венилпирролидон легко фотосополимеризуется со многими соединениями акрилового и винилового ряда. Наблюдается повышение начальной скорости фотосополимеризации при понижении величины pH. В случае фотополимеризации N-венилпирролидона с метакриловой кислотой начальная скорость процесса существенно зависит от температуры, способности реакционной среды пропускать УФ-излучение и пропорциональна концентрации кислоты в степени 0.9 и концентрации фотоинициатора в степени 0.6.

Термохимическая [1] и фотохимическая [2] инициированная полимеризация мономеров винилового ряда в массе и в растворе исследована достаточно полно. Ранее нами изучена полимеризация метилметакрилата и винилацетата в массе и в растворе, инициированная фотоинициаторами мономерного и олигомерного типов при воздействии УФ-излучения ($\lambda = 300\text{--}400$ нм) [3, 4].

Создание многих водорастворимых, гемосовместимых и физиологически активных полимеров, а также биоспецифических сорбентов, в том числе аффинных сорбентов, осуществляют путем термо- или фотоинициированной гомо- и сополимеризации N-венилпирролидона (ВП) с различными мономерами акрилового и винилового ряда [5–7].

В этой связи представляло интерес рассмотреть процесс фотосополимеризации ВП с некоторыми светочувствительными ненасыщенными соединениями, являющимися потенциальными сомономерами при получении носителей (матриц) аффинных сорбентов.

E-mail: amaslyuk@stackman.com.ua (Маслюк Анатолий Федорович).

Цель настоящей работы – изучение инициированной фотосополимеризации ВП с некоторыми соединениями, имеющими полимеризационно-способные акриловые или виниловые группы и реакционноспособные группы, которые будучи присоединенными к матрице могут участвовать в дальнейших химических превращениях.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кинетические исследования фотоинициированной сополимеризации ВП с акрил- и винилсодержащими мономерами проводили методом фотодилатометрии в равнообъемной смеси диоксан : вода при 25, 40 и 55°C. При этом использовали дилатометр специальной конструкции [8]. Источником УФ-излучения служили лампы ЛУФ-80-04 ($\lambda = 300\text{--}400$ нм), интенсивность светового потока которых на фотоотверждаемой поверхности $I_0 = 12.5 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Величину I_0 поддерживали постоянной, сохраняя неизменными мощность ламп и расстояние между источником УФ-излучения и стеклянной поверхностью дилатометра.

Акриловая (АК), метакриловая (МАК) кислоты, эпоксиметакрилат (ЭМА), винилацетат (ВА) и ВП очищали по методике [9], т.е. удаляли инги-

Таблица 1. Фотосополимеризация ВП с различными сомономерами при 25°C

Сомономер	Концентрация, моль/л		рН исходной реакционной среды	$w_0 \times 10^{-5}$, моль/л с	Индукционный период τ_0 , с	Степень превращения α , %
	ВП	сомономер				
АК	0.85	0.42	3.50	13.2	120	10.5
МАК	0	0.5	3.39	2.0	180	20.2
	0.85	0.49	3.54	3.75	105	16.8
ЭМА	0.85	0.41	4.75	2.9	240	10.5
ВА	0.85	0.49	4.78	4.1	120	28.0
	0	0.5	-	0.5	480	15.6

Примечание. рН растворителя (диоксан : вода = 1 : 1) равен 5.20; $[\text{ФИ}]_0 = 6.25 \times 10^{-2}$ моль/л.

битор, сушили и перегоняли. В качестве фотоинициатора использовали 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-пропан-1-он (торговое название фотоинициатора Darocur 1173) (фирма "Сиба-Гейги", Базель, Швейцария).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты кинетических исследований фотоинициированной сополимеризации ВП с мономерами, содержащими полимеризационноспособные акрилатные (АК, МАК, ЭМА) и виниловую (ВА) группы в растворе, представляющем собой смесь диоксана с водой в объемном соотношении 1 : 1. Как видно, исследованные сомономеры по начальной скорости фотосополимеризации w_0 с ВП располагаются в следующий ряд: АК \gg ВА > МАК > ЭМА.

О различии реакционной способности изученных мономеров и макрорадикалов на их основе свидетельствуют значения констант термохимической сополимеризации для систем ВП ($r_1 = 0.15 \pm 0.1$) и

АК ($r_2 = 1.3 \pm 0.2$), а также ВП ($r_1 = 3.3 \pm 0.15$) и ВА ($r_2 = 0.205 \pm 0.015$) [10, 11].

Повышение концентрации метакриловой кислоты в реакционной среде при постоянной концентрации ВП существенно увеличивает w_0 фотосополимеризации (от 1.5×10^{-5} до 6.5×10^{-5} моль/лс) (табл. 2), что указывает на более высокую реакционную способность системы МАК–ВП по сравнению с раздельной полимеризацией этих мономеров.

Как следует из данных, приведенных в табл. 3, увеличение концентрации фотоинициатора $[\text{ФИ}]_0$ от 1.5×10^{-2} до 25×10^{-2} моль/л вначале повышает начальную скорость фотосополимеризации. Она достигает максимума 3.90×10^{-5} моль/лс при $[\text{ФИ}]_0 = 9.5 \times 10^{-2}$ моль/л. Затем, начиная с $[\text{ФИ}]_0 = 12.5 \times 10^{-2}$ моль/л, w_0 уменьшается до 2.1×10^{-5} моль/лс. Эта достаточно низкая скорость фотосополимеризации сопровождается значительным возрастанием степени поглощения до 83 ($\lambda = 340$ нм) и 89% ($\lambda = 350$ нм). В то же время повышение температуры реакционной среды от 25 до 55°C при постоянной концентрации фотоинициатора (6.5×10^{-2} моль/л), как и предполагалось, вызывает незначительное увеличение w_0 .

Сравнительное исследование фотосополимеризации МАК с ВП в присутствии кислорода воздуха и в атмосфере азота показывает, что кинетические параметры (w_0 и τ_0), а также предельная степень превращения $\alpha_{\text{пред}}$ и ММ существенно не изменяются (табл. 3).

Таблица 2. Фотосополимеризация ВП с МАК ($[\text{ФИ}]_0 = 6.25 \times 10^{-2}$ моль/л, 25°C)

Концентрация, моль/л		$w_0 \times 10^{-5}$, моль/л с	τ_0 , с	α , %
ВП	МАК			
0.85	0.25	1.5	280	14.0
0.85	0.49	3.8	240	36.8
0.84	0.84	6.5	180	35.0
0.48	0.85	8.8	300	38.4

Таблица 3. Фотосополимеризация ВП с МАК при различных концентрациях фотоинициатора ($[ВП] = 0.85$, $[МАК] = 0.49$ моль/л, 25°C)

$[ФИ]_0 \times 10^{-2}$, моль/л	$w_0 \times 10^{-5}$, моль/л с	τ_0 , с	$\alpha_{\text{пред}}$, %	$[\eta]$ (ДМФА, 25°C), г/дл	Степень поглощения УФ-излучения (%) при λ , нм	
					340	350
1.5	3.0	150	96.0	0.34	38	57
3.1	3.20	150	95.0	0.35	—	—
3.1*	3.30	130	94.0	0.37	—	—
6.25	3.75	105	91.5	0.37	77	85
6.25*	3.80	95	95.5	0.38	—	—
6.25 (40°C)	4.10	80	—	—	—	—
6.25 (55°C)	4.50	85	—	—	—	—
9.5	3.90	140	96.0	0.48	—	—
12.5	3.80	240	98.0	0.64	—	—
25.0	2.10	180	89.0	0.33	83	89

* Фотосополимеризацию проводили в атмосфере азота.

С увеличением концентрации фотоинициатора предельная степень превращения при синтезе сополимеров на основе ВП и МАК (табл. 3) сильно не изменяется (89–98%). В то же время рост $[ФИ]_0$ до 12.5×10^{-2} моль/л значительно повышает характеристическую вязкость; однако $[\eta]$ уменьшается до 0.33 г/дл при достижении $[ФИ]_0 = 25 \times 10^{-2}$ моль/л.

Данные табл. 2 и 3 позволили рассчитать порядки реакций фотосополимеризации по МАК и концентрации фотоинициатора, которые равны 0.9 и 0.6 соответственно. Полученное значение показателя степени при концентрации фотоинициатора в уравнении скорости фотоинициированной сополимеризации МАК с ВП указывает на преимущественный бимолекулярный обрыв цепи.

При повышении pH реакционной среды от 4.78 до 3.5 (табл. 1) возрастает скорость фотосополимеризации. Можно предположить, что образование положительного заряда на атоме азота пирролидонового цикла ($-^+H-$) понижает электронную плотность на виниловой группе, способствуя увеличению скорости фотосополимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
- Ledwith A. // Pure Appl. Chem. 1977. V. 49, № 4. P. 431.
- Керча С.Ф., Маслюк А.Ф. // Композиционные полимерные материалы. 1988. № 39. С. 16.
- Маслюк А.Ф., Керча С.Ф., Сопина И.М. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55, № 7. С. 758.
- Щуловская Л.Л., Кропачев В.А. А.с. 422743 СССР // Б.И. 1974. № 6. С. 27.
- Суберляк О.В., Шикета М.А. // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59, № 12. С. 1325.
- Lai Yn-Chin // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66, № 8. P. 1475.
- Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационно-способных олигомеров. Киев: Наукова думка, 1989.
- Коротков А.А., Миценгендер С.П., Красулина В.Н., Волкова Л.А. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 9. С. 1319.
- Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971.
- Bork J.F., Goleman L.E. // J. Polym. Sci. 1960. V. 43, № 3. P. 413.

Photoinduced Solution Copolymerization of N-Vinylpyrrolidone with Vinyl Monomers

A. F. Maslyuk, S. F. Kercha, D. B. Shakhnin, G. K. Bereznitskii,
N. A. Shikhanova, I. M. Sopina, and S. A. Kudinov

*Palladin Institute of Biochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. Leontovicha 9, Kiev, 01601 Ukraine*

Abstract—The photoinduced copolymerization of N-vinylpyrrolidone with unsaturated monomers in a dioxane–water mixture (1 : 1, vol/vol) was studied at the initial stage by photodilatometry. N-Vinylpyrrolidone was shown to readily undergo photoinduced copolymerization with various acrylic and vinyl compounds. The initial rate of photocopolymerization was found to increase with a decrease in pH. It was shown that the initial rate of N-vinylpyrrolidone–methacrylic acid photocopolymerization is substantially dependent on temperature and transparency of the reaction medium to UV radiation and is proportional to the 0.9th power of the acid concentration and to the 0.6th power of the photoinitiator concentration.