

УДК 541.64::542.952

ω-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА КАК ЦЕПНАЯ РЕАКЦИЯ С ВЫРОЖДЕННЫМ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ РАЗВЕТВЛЕНИЕМ КИНЕТИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ¹

© 2005 г. В. А. Кабанов, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 15.12.2004 г.
Принята в печать 17.06.2005 г.

Показано, что добавление затравки ω -полимера в виде сухого порошка, заведомо не содержащего “живых” радикалов, в смесь N-винилпирролидона с водой в отсутствие радикальных ингибиторов сопровождается пролиферацией затравки в режиме ω -полимеризации. Методом ЭПР с использованием спиновой ловушки показано, что инициирование и самоускоряющееся развитие процесса обусловлено образованием и авторазмножением активных макрорадикалов в результате механических разрывов трехмерной сетки ω -полимера под действием давления набухания. Процесс пролиферации имеет нижний и верхний кинетические пределы по составу мономер-водной смеси. Этот процесс рассмотрен как цепная вынужденно разветвленная реакция, в которой элементарный акт разветвления представляет собой механохимический гомолитический разрыв ковалентной химической связи в основной цепи напряженного фрагмента полимерной сетки.

ВВЕДЕНИЕ

При радикальной полимеризации мономеров, образующих растворимые продукты, реакционная система обычно остается гомогенной на всем протяжении процесса. Однако иногда в ходе полимеризации виниловых и диеновых соединений (в частности, алкилакрилатов, N-винилпирролидона (ВП), диенов–бутадиена, хлоропрена, 2,3-диметилбутадиена и т.д.) в гомогенной реакционной системе вдруг спонтанно возникают и ускоренно разрастаются непрозрачные зародыши сшитого полимера. Через некоторое время скорость его образования становится доминирующей. По окончании реакции полимеризат представляет собой рыхлую белую массу, которая не растворяется и почти не набухает ни в собственном мономере, ни в одном из хороших растворителей для продукта его “нормальной” полимеризации. Образующиеся необычные полимеры по виду напоминают всputченные зерна кукурузы. Поэтому в англоязычной литературе их стали называть поп-

корн-полимерами (popcorn – жареная воздушная кукуруза), а полимеризацию, приводящую к их образованию, пролиферирующей². В отечественной литературе устоялись термины ω -полимер и ω -полимеризация, введенные в свое время немецкими исследователями. Важная особенность явления состоит в том, что кусочек ω -полимера, извлеченный из реакционной среды и помещенный в свежую порцию мономера, продолжает расти, т.е. сам по себе инициирует ω -полимеризацию; некоторые авторы предполагали, что это происходит за счет сохранившихся в нем иммобилизованных “живых” макрорадикалов [1–7].

Общепринятый сегодня механизм ω -полимеризации в основных чертах был сформулирован А.Н. Праведниковым и С.С. Медведевым около 50 лет назад [8, 9]. Они предположили, что при естественных флуктуациях концентрации “нормального полимера”, уже успевшего образоваться в еще гомогенной реакционной системе, из-за локального повышения вязкости уменьшается константа скорости бимолекулярной гибели растворящих полимерных радикалов и, следовательно, возрастает локальная скорость образования по-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментального естествознания и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33358).

E-mail: kabanov@genebee.msu.su (Кабанов Виктор Александрович).

² Пролиферация – увеличение объекта путем размножения новообразований.

лимера. Такой флюктуационный домен содержит растущие макрорадикалы, которые наряду с присоединением молекул мономера участвуют в передаче цепи на полимер, приводящей к разветвлению и сшиванию материальных цепей. Благодаря этому случайно возникшая флюктуация вместо того, чтобы естественным образом диссипировать, с некоторой вероятностью может переродиться в устойчивую частицу трехмерно сшитого полимерного микрогеля. Макрорадикалы, застревающие в такой частице, остаются доступны для молекул мономера и продолжают вести полимеризацию, увеличивая локальную концентрацию полимера и повышая тем самым локальное осмотическое давление (давление набухания) мономера, еще не вступившего в реакцию. Давление набухания растягивает уже сформировавшуюся полимерную сетку и вызывает разрывы некоторых механически напряженных молекулярных цепей. Каждый разрыв рождает два новых привязанных к сетке активных макрорадикала, которые включаются в процесс роста полимерных цепей. Происходящее таким образом размножение активных центров приводит к локальному самоускорению полимеризационного процесса и его переходу в ω -режим. Новые цепи растут подобно "змейкам в клетке" в объеме уже сформировавшейся химической сетки, создавая значительное число дополнительных узлов в виде физических зацеплений, которые, по всей вероятности, ответственны за низкую набухаемость и повышенную хрупкость ω -полимеров по сравнению с их "нормальными" химически сшитыми аналогами [10]. В работе [9] на примере ω -полимеризации хлоропрена было получено косвенное, но весьма убедительное подтверждение предложенного механизма. Образец ω -полимера был выращен из заранее приготовленного меченого ^{14}C зародыша ω -полихлоропрена в парах обычного хлоропрена. Масса конечного образца во много раз превышала массу исходного радиоактивного зародыша. Оказалось, однако, что радиоактивные звенья равномерно распределены по всему объему полученного продукта. Это могло получиться только в результате многократных механических разрывов радиоактивных цепей, составляющих сетку исходного зародыша. Присутствие в реакционной системе молекул сшивателя дополнительно способствует описанному выше развитию событий [6, 10–12].

В согласии с кинетическими представлениями, сформулированными в работах [8, 9], оказались результаты изучения физико-химических свойств ω -полимеров метилакрилата [13] и хлоропрена [14]. Позднее однозначное подтверждение факта дополнительного генерирования и размножения активных центров после перехода процесса в ω -режим было получено путем прямого измерения концентрации радикалов методом ЭПР на примере полимеризации бутилметакрилата в присутствии диметакрилата этиленгликоля, добавленного в реакционную систему в качестве бифункционального сшивателя [12].

На практике в подавляющем большинстве случаев переход полимеризационного процесса в неконтролируемый ω -режим – явление крайне нежелательное. Внезапное самопроизвольное образование ни в чем не растворимых ω -полимеров в промышленных реакторах, трубопроводах или других емкостях, содержащих полимеризуемый мономер, выводит из строя всю технологическую линию. Ее восстановление обычно требует трудоемких ремонтных работ. Сами ω -полимеры, как правило, не находят практического применения. Единственное известное нам исключение – ω -полимер поли-N-винилпирролидона (ω -ПВП) [10]. Этот продукт производится в промышленном масштабе и используется в пищевой промышленности в качестве сорбента для очистки вин и пива от примесей (полифенолов, танинов, антрацианинов), а также в фармацевтической промышленности в качестве пористого наполнителя при изготовлении таблеток. На рис. 1 приведена полученная нами электронная микрофотография поверхности частицы промышленного образца ω -ПВП.

Способы синтеза и практические применения ω -ПВП описаны в многочисленных патентах [15]. Изучена также его модификация на стадии синтеза путем ω -сополимеризации ВП с мономерами (в частности, N-вилимидацолом) [16] или сшивающими агентами [17], содержащими аминогруппы. В последнем случае полученные продукты приобретают дополнительную способность сорбировать из водных растворов ионы тяжелых металлов. Однако до сих пор мы не встречали публикаций, посвященных количественному исследованию механизма размножения реакционных цепей при ω -полимеризации ВП. В настоящей работе мы попытались восполнить этот пробел.

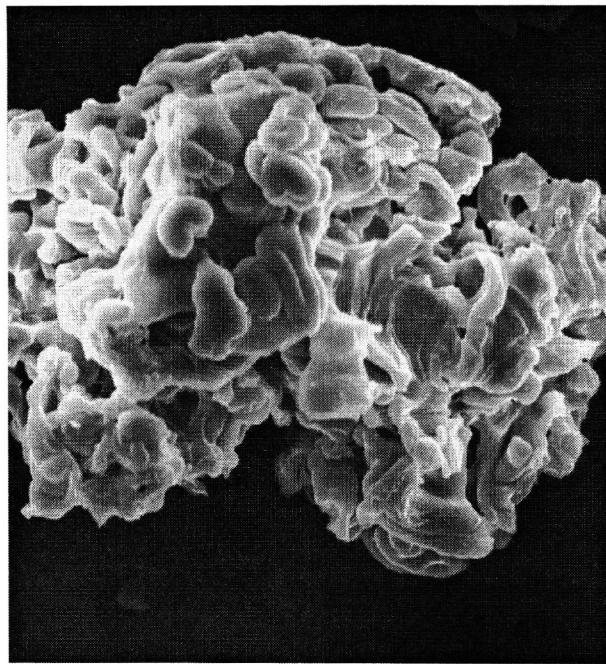


Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности частицы ω -ПВП марки Polyclar VT.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали мономер ВП и ω -ПВП марки Polyclar VT фирмы "International Specialty Products" (США), последний – в виде порошка с размером частиц порядка 1–20 мкм. ВП перед каждым опытом перегоняли в вакууме ($T_{\text{кип}} = 103\text{--}104^\circ\text{C}$ при 17 мм рт. ст.).

Фенил-*трет*-бутилнитрон (ФБН) фирмы "Sigma" без дополнительной очистки применяли в качестве спиновой ловушки для определения количества макрорадикалов, образующихся в результате разрывов сетки ω -ПВП.

Радикальную сополимеризацию ВП с небольшими добавками метиленбисакриламида (**МБАА**) в качестве бифункционального сшивющего агента инициировали ДАК. Кроме сомономеров и инициатора в реакционную систему добавляли рассчитанное количество воды. Реакционную смесь помещали в ампулу и многократно вымораживали в вакууме (2.3×10^{-3} мм рт. ст.) для удаления растворенных газов. После этого ампулу отпаивали и выдерживали в термостате при 40°C в течение 15 ч. Типичный состав реакционной смеси: 40 мл ВП, 19 мл воды, 2.3 г МБАА и 2.3 мг ДАК. В таких условиях через несколько часов полимеризация, как правило, переходила в ω -ре-

жим. По окончании реакции образовавшийся продукт переносили на стеклянный фильтр, быстро промывали водой и высушивали в вакууме при 40°C в течение 5 ч.

Полимеризацию ВП также инициировали либо затравками ω -ПВП, приготовленного по описанной выше процедуре, либо затравками продажного ω -ПВП марки Polyclar VT. В этом случае навески ω -ПВП (около 40 мг каждая) помещали в ампулы. В каждую ампулу добавляли 1 мл реакционного раствора – ВП, смешанного с заданным количеством воды. Содержание воды в реакционном растворе варьировали от 5 до 50 об.%. Ампулы охлаждали до 0°C , дегазировали в вакууме, отпаивали, а затем выдерживали в термостате при 22°C . Через определенное время ампулы вскрывали, содержимое переносили на воронку с пористым фильтром, промывали сначала реакционным раствором исходного состава, затем многократно ацетоном и высушивали в вакууме. Выделенный таким образом ω -ПВП взвешивали и, вычитая вес исходных зародышей, определяли степень превращения ВП в ω -ПВП.

В опытах по измерению числа макрорадикалов, продуцируемых исходными зародышами, в реакционные ампулы кроме смеси ВП–вода добавляли навеску ФБН ($10^{-4}\text{--}10^{-1}$ моль/л). После этого через заданный промежуток времени ω -ПВП отделяли, используя ту же процедуру, что описана выше для опытов по полимеризации в присутствии затравок. Образцы выделенных продуктов переносили в ампулы для регистрации спектров ЭПР, откачивали и отпаивали.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1307. Предварительное выделение ω -ПВП из реакционной системы позволило избежать значительного понижения чувствительности радиоспектрометра, которое происходит при регистрации парамагнитных частиц в сильно полярной среде (в данном случае – водный раствор не вступившего в реакцию ВП). В контрольных опытах было показано, что сама процедура выделения не приводит к гибели стабильных свободных радикалов, образовавшихся в результате присоединения ФБН к активным макрорадикалам.

Электронные микрофотографии поверхности частицы Polyclar VT получали с помощью сканирующего электронного микроскопа "Hitachi S-520".

Суспензию ω -ПВП в воде наносили на покровное стекло, быстро удаляли воду; образец напыляли золотом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было известно, что при радикальной сополимеризации ВП с небольшим количеством МБАА в качестве сшивющего агента, инициированной, например, ДАК, обычно образуются однородные слегка опалесцирующие гели сшитого ПВП, сильно набухающие в воде и спиртах – обычных растворителях линейного ПВП. Известно также, что в определенных условиях в реакционной системе наряду с обычным ПВП происходит спонтанное образование зародышей ω -полимера. С этого момента “нормальная” и ω -полимеризация развиваются параллельно, последняя – со значительным опережением [10].

Эта картина полностью воспроизводилась и в наших опытах. Оказалось, что образованию зародышей ω -ПВП способствует понижение температуры. В частности, охлаждение полимеризата, доведенного до конверсии 15–20% при 50°C и не содержащего видимых неоднородностей, до комнатной или даже более низкой (-5°C) температуры приводит к появлению большого числа ω -зародышей, а через несколько часов – к заполнению всего объема ω -полимером. Предельная степень конверсии достигает 85–90% даже при -5°C . Продукт полимеризации в данном случае представляет собой смесь обычного полимерного геля сшитого ПВП и ω -полимера. Кроме того, мы обнаружили, что извлеченные из реакционной смеси кусочки ω -ПВП и введенные затем в водный раствор ВП способны продолжить свой рост даже в отсутствие сшивющего агента и внешнего радикального инициатора. Растворимый ПВП при этом не образуется: весь мономер превращается в ω -ПВП. Отсюда следует, что с момента образования ω -зародыша “нормальная” и ω -полимеризация на самом деле развиваются как два независимых процесса, в которых общим является только потребляемый мономер.

В дальнейшем мы исследовали ω -полимеризацию ВП, используя в качестве зародышей стандартные хорошо охарактеризованные промышленные образцы ω -ПВП марки Polyclar VT. Опыт показал, что даже в свежеприготовленном ω -ПВП в пределах чувствительности метода ЭПР

никаких остаточных макрорадикалов наблюдать не удается; тем более их не может быть в образцах промышленного Polyclar VT, прошедших в условиях производства жесткие процедуры измельчения, промывки и высокотемпературной сушки. Оказалось, что частицы Polyclar VT, введенные в дегазированную смесь ВП–вода, качественно ведут себя так же, как и кусочки ω -ПВП, непосредственно извлеченные из реакционной ампулы. Они начинают расти в отсутствие внешнего инициатора, присоединяя молекулы мономера практически до его полного исчерпания. По окончании реакции весь образовавшийся продукт представляет собой ω -ПВП. Иными словами, в данном случае полимеризация инициируется исходной затравкой ω -ПВП, погруженной в реакционный раствор, и протекает только в ω -режиме. Полное время завершения реакции сильно зависит от условий ее проведения. Однако независимо от общей продолжительности процесса условно можно выделить четыре его последовательных стадии.

Стадия 1. Ее продолжительность составляет около 20% полного времени полимеризации. Реакция начинается сразу после дегазации реакционной смеси. К концу этой стадии становится заметным некоторое увеличение объема затравки.

Стадия 2. Ее продолжительность составляет около 30% общего времени полимеризации. Частицы затравки продолжают увеличиваться и постепенно занимают весь видимый объем реакционной массы. К концу этой стадии накопленный ω -ПВП образует перкалированную структуру, пропитанную еще не прореагировавшим мономером. Поэтому реакционная смесь, еще оставаясь полупрозрачной, утрачивает текучесть.

Стадия 3. Ее продолжительность составляет около 30% общего времени полимеризации. Видимый объем реакционной смеси все еще не меняется, но весь он заполняется белыми хлопьями ω -ПВП.

Стадия 4. Ее продолжительность составляет около 20% оставшегося общего времени полимеризации. Основное количество ω -ПВП образуется именно в этот период. Стадия характеризуется наибольшей интенсивностью тепловыделения, т.е. максимальной скоростью ω -полимеризации, несмотря на то, что заметная доля мономера уже израсходована на предыдущих стадиях. Объем

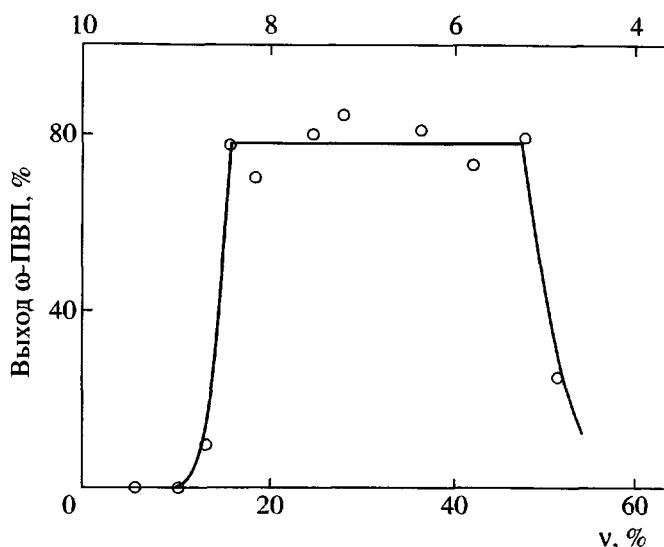


Рис. 2. Зависимость выхода ω -ПВП за 24 ч от концентрации мономера и объемной доли v воды в реакционной смеси; $T = 22^\circ\text{C}$.

реакционной смеси увеличивается в 2–3 раза против первоначального. К этому времени степень превращения ВП в ω -ПВП достигает величины, близкой к 100%. Момент, когда увеличение объема прекращается, свидетельствуя тем самым о завершении всего процесса, можно достаточно четко зафиксировать. Поэтому обратное время достижения предельной степени превращения мы использовали в качестве характеристики средней скорости $\langle W \rangle$ ω -полимеризации, инициированной затравкой ω -полимера.

В дальнейшем мы будем использовать термин “скорость”, подразумевая при этом выраженную в ч^{-1} величину $\langle W \rangle$. Эта величина сильно зависит от температуры. При изменении температуры от -5 до 45°C она увеличивается в ~ 200 раз, хотя предельный выход ω -полимера во всем указанном температурном интервале остается почти количественным и не падает ниже 85–90%.

Существенно, что ω -полимеризация ВП полностью ингибируется кислородом и обычными радикальными ингибиторами. Однако гетерогенный характер процесса ω -полимеризации определяет некоторые специфические черты в действии ингибиторов, которые рассматриваются ниже.

Предельный выход и скорость ω -полимеризации ВП критическим образом зависят от содержания воды в реакционной системе. Рисунок 2 показывает, что при объемной доле воды ниже 5 и

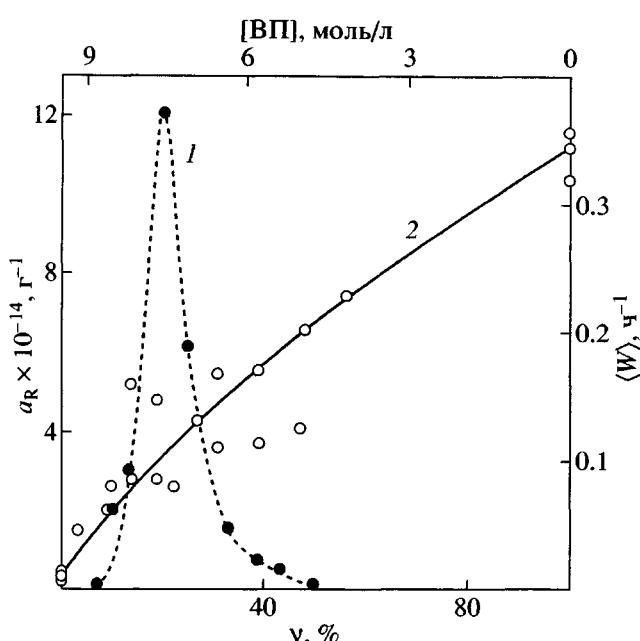


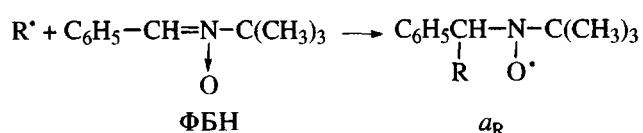
Рис. 3. Зависимость средней скорости $\langle W \rangle$ ω -полимеризации (1) и числа фиксируемых нитроксильных радикалов a_R (2) от концентрации мономера и объемной доли v воды в реакционной смеси; $T = 22^\circ\text{C}$.

выше 60% новый ω -полимер вообще не образуется за достаточно продолжительное время наблюдения (24 ч): сухой вес и объем исходной затравки остаются неизменными. В то же время при объемной доле воды 10–50% предельный выход ω -ПВП (степень конверсии ВП) близок к количественному. На рис. 3 приведена зависимость скорости образования ω -полимера от мольной концентрации мономера в его смеси с водой и объемной доли воды в реакционном растворе. Видно, что эта зависимость носит отчетливо выраженный экстремальный характер. Острый максимум скорости приходится на 20 об. % воды. В чистом мономере при низком и при высоком содержании воды скорость пролиферации затравки ω -полимера пренебрежимо мала по сравнению со скоростью в максимуме. Из этих данных следует, что при ω -полимеризации ВП вода играет ключевую роль, определяющую кинетику пролиферации.

В отличие от ранее описанного случая БМА [11], при ω -полимеризации ВП активные макро-радикалы в концентрациях, достаточных для их прямой регистрации методом ЭПР, не накапливаются. Одна из возможных причин – более высокая скорость передачи цепи на мономер с после-

дующей бимолекулярной гибелью образующихся низкомолекулярных радикалов. Поэтому для фиксации радикалов, способных инициировать пролиферацию затравки ω -ПВП, мы воспользовались методом спиновой ловушки [18, 19].

В качестве спиновой ловушки использовали ФБН, который, реагируя с активными радикалами R^{\cdot} , превращается в стабильный нитроксильный радикал (спиновой аддукт) a_R :



Значение константы скорости данной реакции (ее называют реакцией спинового захвата) в зависимости от природы R^{\cdot} составляет 10^5 – 10^7 л/моль с [18]. Поэтому в radicalных реакциях спиновая ловушка выступает как сильный radicalный ингибитор. Смысл ее использования состоит в том, что в отличие от активных радикалов R^{\cdot} , стационарная концентрация которых обычно много ниже чувствительности радиоспектрометра, спиновые аддукты a_R можно накопить в количестве, достаточном для их наблюдения методом ЭПР. Вместе с тем следует отметить, что и сам аддукт – сильный radicalный ингибитор. Реакции ингибирования radicalных процессов стабильными нитроксильными радикалами детально изучены.

В начале radicalной реакции, в ходе которой образуются радикалы R^{\cdot} , концентрация аддукта еще мала, а концентрация молекул-ловушек относительно велика. Поэтому практически все образующиеся радикалы вовлекаются в реакцию спинового захвата, т.е. фиксируются ловушкой (в присутствии ловушки скорость бимолекулярной гибели активных радикалов пренебрежимо мала). Однако по мере увеличения в системе концентрации аддукта, т.е. стабильных нитроксильных радикалов, реакция их рекомбинации с активными радикалами начинает естественным образом конкурировать с реакцией спинового захвата. В таком случае часть нитроксильных радикалов расходуется, и их не удается фиксировать методом ЭПР. Чем меньше концентрация спиновой ловушки, тем раньше становится заметной потеря части нитроксильных аддуктов. Поэтому

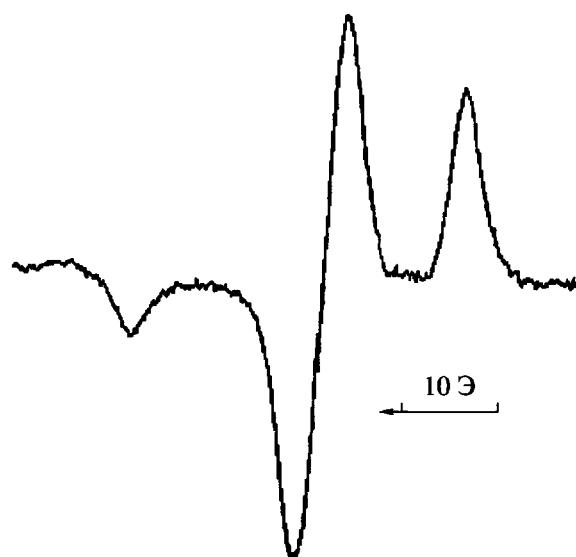
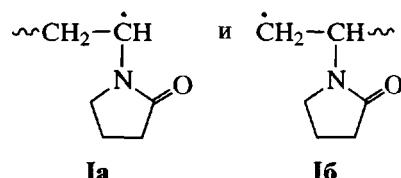


Рис. 4. Спектр ЭПР нитроксильных радикалов, образующихся в образце ω -ПВП, при контакте с раствором ФБН в смеси ВП с водой.

для количественного определения числа образовавшихся радикалов R^{\cdot} необходимо использовать достаточно высокие концентрации спиновой ловушки – более 0.1 моль/л [20].

В наших опытах затравку ω -ПВП инкубировали в смеси мономера с водой, в которую был заранее введен ФБН. Через заданное время затравку отделяли от реакционной смеси. Ее образец помещали в ЭПР-спектрометр, который фиксировал хорошо известный tripletный спектр нитроксильных радикалов (рис. 4). Анизотропный характер спектра свидетельствует о существенном ограничении вращательной подвижности спиновых аддуктов. Скорее всего это означает, что они включены в состав трехмерной сетки ω -ПВП. Последнее представляется естественным, если принять, что активные макрорадикалы образуются в результате разрывов входящих в состав сетки молекулярных цепей в точках наибольшей концентрации механических напряжений, которые вызваны давлением набухания затравки в мономер-водной смеси. Каждый разрыв приводит к рождению двух активных макрорадикалов



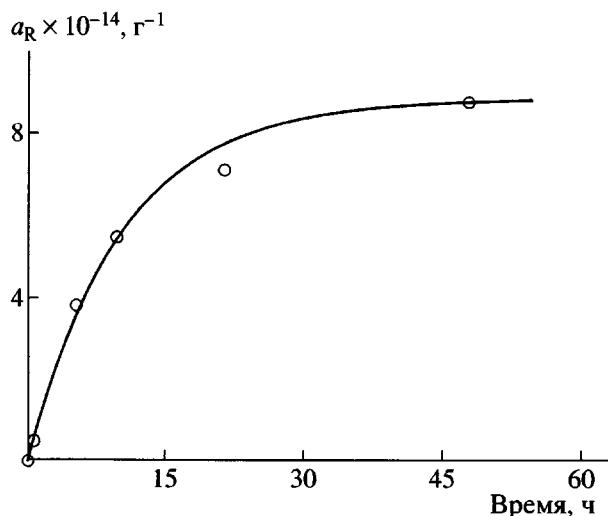
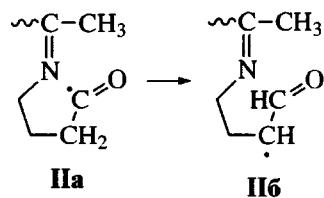


Рис. 5. Кинетика образования первичных радикалов R^{\cdot} разрыва сетки ω -ПВП в смеси ВП с водой (33 об.-%), фиксируемых по числу нитроксильных радикалов a_R ; $[ФБН]_0 = 8 \times 10^{-2}$ моль/л; $T = 22^{\circ}\text{C}$.

Активный макрорадикал Iб весьма нестабилен. Прежде чем вступить в бимолекулярную реакцию роста или передачи цепи, он может подвергнуться внутримолекулярной перегруппировке с раскрытием пирролидонового цикла (макрорадикал IIa) и далее превратиться в реакционноспособный, но несколько более стабильный макрорадикал IIб



Возможно, что именно эти перегруппировки ответственны за присутствие в ИК-спектрах ω -ПВП некоторого количества карбонильных групп, принадлежащих ациклическим структурам (полоса поглощения при $1620-1630 \text{ см}^{-1}$ наряду с полосой при $1680-1690 \text{ см}^{-1}$ [21]).

Из данных рис. 3 (кривая 2) следует, что количество фиксируемых спиновой ловушкой радикалов тем выше, чем больше объемная доля воды в реакционной системе. Вода как растворитель обладает более высоким сродством к ПВП, чем собственный мономер. Поэтому с увеличением объемной доли воды в смеси с мономером повышается давление набухания затравки. Соответственно

растет и число точек, в которых концентрация механических напряжений оказывается достаточной для разрыва полимерной сетки.

Однако в присутствии достаточно большого количества ФБН пролиферация затравки не происходит во всем интервале соотношений мономер–вода. Из сказанного выше следует, что цепной радикальный процесс в таких условиях и не может развиваться, поскольку все активные макрорадикалы, образующиеся при взаимодействии затравки со смесью мономер–вода, быстро перехватываются молекулами спиновой ловушки, в лучшем случае успев присоединить лишь несколько молекул ВП. Поэтому кривая накопления нитроксильных радикалов, представленная на рис. 5, фактически описывает кинетику образования исходных макрорадикалов. В отсутствие ингибитора они инициируют пролиферацию затравки, в ходе которой в ее объеме возникают новые точки концентрации механических напряжений, происходят новые разрывы молекулярной сетки и т.д. Однако, если механический разрыв напряженной связи не сопровождается ростом полимерной цепи, то он приводит к релаксации локального напряжения. В кинетическом смысле это эквивалентно элементарному акту расходования инициатора. Тогда скорость инициирования при достаточно большой концентрации ингибитора можно записать как

$$dR^{\cdot}/dt = -2dN/dt = k_i(2N_0 - R^{\cdot}), \quad (1)$$

где $N = (2N_0 - R^{\cdot})$ – текущее число потенциальных центров разрыва сетки, расходуемых в ходе инициирования, N_0 – их начальное число, R^{\cdot} – число образовавшихся в результате разрывов и перехваченных спиновой ловушкой макрорадикалов, k_i – константа скорости инициирования при заданном соотношении мономер–вода, t – текущее время. Интегрируя, получаем

$$R^{\cdot} = 2N_0(1 - e^{-k_i t}) \quad (2)$$

Обработка экспериментальных точек рис. 5 с использованием уравнения (2) дает значения $N_0 = 4.45 \times 10^{14} \text{ г}^{-1}$ и $k_i = 2.66 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Кривая, построенная по уравнению (2) с подстановкой приведенных значений, удовлетворительно накладывается на экспериментальные точки.

Метод спиновой ловушки позволяет не только обнаружить образование активных макрорадикалов в результате первичных разрывов трехмерной сетки ω -ПВП, но и качественно зафиксировать процесс их авторазмножения в ходе ω -полимеризации ВП. На рис. 6 показана зависимость числа радикалов, фиксируемых в виде спиновых аддуктов, от концентрации ФБН в реакционной смеси. В соответствии со сказанным выше, следовало ожидать, что при прочих равных условиях уменьшение концентрации ФБН в реакционной системе должно приводить к уменьшению доли перехватываемых спиновой ловушкой активных макрорадикалов, а следовательно, и числа нитроксильных радикалов, фиксируемых в спектре ЭПР. По мере снижения концентрации ФБН все большая доля активных радикалов быстро расходуется по конкурентному пути. Они быстро рекомбинируют с нитроксильными радикалами, уже образовавшимися в реакционной системе, и потому погибают раньше, чем успевают проявиться в спектре ЭПР. Оценочный расчет в соответствии с работой [20] показывает, что в обычной ситуации зависимость числа радикальных аддуктов от концентрации ФБН должна была бы следовать представленной на рис. 6 нисходящей справа налево штриховой кривой. Оказалось, однако, что экспериментальная зависимость (рис. 6, кривая 1) резко отличается от ожидаемой. В области $[ФБН] > 10^{-3}$ моль/л уменьшение концентрации спиновой ловушки сопровождается не снижением, а значительным ростом числа фиксируемых радикалов (правая ветвь кривой 1). При $[ФБН] = 10^{-3}$ моль/л кривая 1 достигает максимума. И только при $[ФБН] < 10^{-3}$ моль/л число образующихся радикальных аддуктов действительно начинает падать (левая ветвь кривой 1). Иными словами, концентрация спиновой ловушки, при которой проявляется конкурентная рекомбинация, оказывается по крайней мере на два порядка меньше ожидаемых. Аномальный характер экспериментальной зависимости, в частности, ее правая восходящая ветвь, однозначно свидетельствует о том, что естественный расход радикального аддукта, происходящий при уменьшении концентрации ФБН, с избытком перекрывает аномальным ростом самого числа образующихся в системе активных радикалов. Так, при $[ФБН] = 10^{-3}$ моль/л количество реально фиксируемых радикалов почти на три порядка превышает то, которое было бы зафиксировано в отсутствие

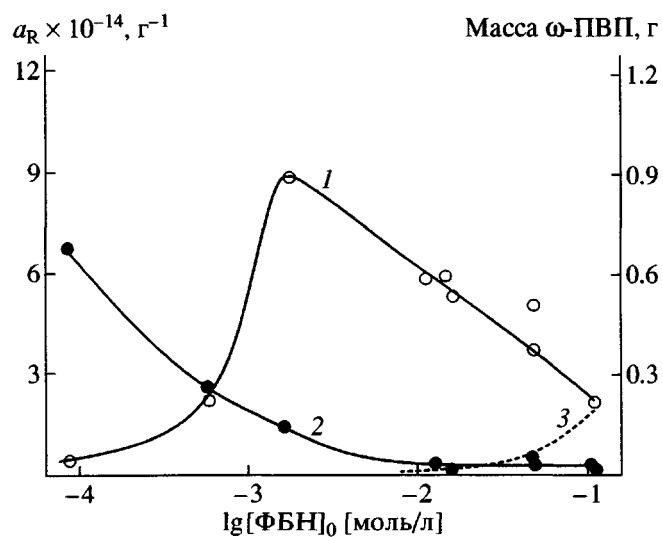


Рис. 6. Зависимость числа фиксируемых нитроксильных радикалов a_R (1) и массы выделенного ω -ПВП (2) от концентрации спиновой ловушки ФБН в смеси ВП с водой (33 об.-%). 3 – зависимость 1 в предположении постоянства числа активных радикалов в системе. Масса затравки 0.04 г, время реакции 24 ч; $T = 22^\circ\text{C}$.

ω -полимеризации (например в воде, не содержащей мономера). При уменьшении концентрации ФБН заметно увеличивается масса затравки ω -ПВП (кривая 3), т.е. ω -полимеризация начинается и происходит в указанных условиях, несмотря на присутствие в системе сильного ингибитора. Для объяснения последнего парадокса надо вспомнить, что все рассматриваемые реакции протекают в процессе диффузии смеси мономер–вода в исходно сухую затравку ω -ПВП. Разрывы сетки, генерирующие активные радикалы, происходят в уже набухшем объеме затравки и на движущемся фронте раздела между еще сухой и набухшей зонами. Ингибитор, растворенный в смеси мономер–вода, быстро расходуется, реагируя с образующимися макрорадикалами. Поэтому его концентрация в реакционных зонах, движущихся внутрь зерен затравки, может уменьшаться настолько, что скорость механохимического инициирования превысит скорость ингибирования. Тогда начнется пролиферация затравки, в ходе которой генерируются новые радикалы, которые теперь прежде, чем погибнуть, успевают принять участие в реакции роста цепи.

Таким образом, возможность ω -полимеризации в присутствии сильного радикального ингибитора связана не с аномально слабым его дейст-

вием в этой реакционной системе, а только со спецификой протекания ω -полимеризации в гетерогенных условиях. Заметим, что сам факт применения метода спиновой ловушки (т.е. метода сильного ингибитора) для фиксации образовавшихся инициирующих радикалов однозначно свидетельствует об отсутствии каких-либо аномалий в протекании реакций ингибирования.

Из данных, приведенных на рис. 3, следует, что в отсутствие ингибитора зависимость скорости пролиферации затравки ω -ПВП (а следовательно и скорости механохимического размножения активных макрорадикалов) от состава смеси мономер–вода проходит через острый максимум при мольной доле воды $v \approx 20\%$. При значениях $v < 10\%$ и $v > 50\%$, скорость пролиферации по сравнению с максимумом становится пренебрежимо малой. Иными словами, процесс самогенерации активных центров при ω -полимеризации ВП характеризуется двумя отчетливо выраженнымми кинетическими пределами. Качественное объяснение этому явлению может быть дано в терминах кинетики разветвленной цепной реакции.

Разумно принять, что число разрывов набухшей сетки в единицу времени, т.е. скорость генерирования радикалов роста, пропорциональна скорости образования полимера в ее объеме и в первом приближении объемной доле воды в реакционной смеси. Последнее предположение согласуется с данными рис. 3 (кривая 2). Вероятность диффузионных столкновений макрорадикалов, растущих в объеме слабо набухшей сетки ω -ПВП, мала. Скорее всего, они выводятся из реакции, застrevая в концентрированном сетчатом геле, как происходит, например, в гомогенной радикальной полимеризации при больших степенях превращения. Поэтому разумно принять, что расход размножающихся активных центров описывается реакцией первого порядка по их концентрации. Тогда имеем

$$dR^\cdot/dt = ak_p v M_s R^\cdot - k_t R^\cdot, \quad (3)$$

где k_p и k_t – константы скорости роста и обрыва цепей, M_s – концентрация мономера вокруг растущих макрорадикалов внутри зерна ω -ПВП, которую в установившемся режиме можно условно считать постоянной, но отличающейся от концен-

трации мономера в объеме реакционной смеси. Интегриру уравнение (3), получаем

$$R^\cdot \sim e^{(k_b v M_s - k_t)t} \quad (4)$$

Здесь $k_b = ak_p$ – константа скорости размножения макрорадикалов. Из соотношения (4) следует, что кинетические пределы определяются равенством $k_b v M_s = k_t$. При $k_b v M_s > k_t$ число макрорадикалов экспоненциально растет, а при $k_b v M_s < k_t$ – экспоненциально падает. Вероятное объяснение существования пределов заключается в следующем. При малых значениях v давление набухания недостаточно для достижения критических величин локальных механических напряжений, обеспечивающих разрыв полимерной сетки. Давление набухания с ростом v непрерывно увеличивается. Однако, как уже отмечалось, вода обладает существенно большим, чем ВП, средством к ω -ПВП. Поэтому при повышении содержания воды в реакционной смеси величина M_s падает быстрее, чем средняя концентрация ВП, т. е. условие пролиферации $k_b v M_s > k_t$ выполняется только в интервале, где v уже достаточно велика, а M_s еще не слишком мала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переход “нормальной” трехмерной радикальной полимеризации в ω -режим означает, что к разветвлению материальных цепей, происходящему по механизмам, хорошо известным в химии полимеров, добавляется еще и разветвление кинетических цепей, которое в теории радикальной полимеризации обычно не рассматривают. Отметим, что в цитированных выше пионерских работах А.Н. Праведникова и С.С. Медведева [8, 9] фактически уже содержится указание на связь разветвления материальных и кинетических цепей, хотя сами авторы, возможно ввиду нетрадиционности предложенного ими механизма, термином “кинетическое разветвление” так и не воспользовались.

Совокупность представленных выше данных позволяет отнести ω -полимеризацию ВП к особому, но тем не менее удовлетворяющему определению Н.Н. Семенова [22] случаю цепной реакции с вырожденным разветвлением. В самом деле, как и в классических вырожденно разветвленных цепных реакциях, разветвление здесь

происходит с участием ее продукта – вещества не-радикальной природы, а элементарные акты разветвления и элементарные акты развития кинетических цепей разделены во времени и в пространстве. Необычен лишь сам механизм разветвления: оно осуществляется благодаря гомолитическому расщеплению макромолекул уже образовавшегося ω-ПВП под действием осмотического давления смеси мономер–вода. В данном случае, как и в нашей предыдущей работе [12], посвященной ω-полимеризации алкилметакрилатов в присутствии бифункциональных сшивающих агентов, факт авторазмножения активных центров установлен прямыми измерениями концентрации и кинетики накопления радикалов методом ЭПР. Надо полагать, что и все другие известные случаи ω-полимеризации следует рассматривать как вырожденно разветвленные цепные механохимические процессы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kondakov J. // J. Prakt. Chem. 1901. V. 61. P. 109.
2. Carothers W.H., Williams I., Collins A.M., Kirby J.E. // J. Am. Chem. Soc. 1931. V. 33. P. 2003.
3. Carothers W.H., Kirby J.E., Collins A.M. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 35. P. 789.
4. Шантарович П.С., Медведев С.С. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 2. С. 1426.
5. Miller G., Alumbaugh R., Brotherton R. // J. Polym. Sci. 1952. V. 9. № 2. P. 53.
6. Breitenbach J.W. // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 1969. V. 11. P. 587.
7. Брайтенбах И.В., Олай О.Ф. Химия и технология полимеров. М.: Химия, 1985. С. 7.
8. Праведников А.Н., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103. № 3. С. 461.
9. Праведников А.Н., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 109. № 3. С. 579.
10. Haaf F., Sanner A., Straub F. // Polym. J. 1985. V 17. № 1. P. 143.
11. Лачинов М.Б., Махаева Е.Е., Стадубцев С.Г., Кабанов В.А. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров. М.: Наука, 1988. С. 48.
12. Кабанов В.А., Лачинов М.Б., Махаева Е.Е., Стадубцев С.Г., Голубев В.Б. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 11. С. 1512.
13. Каргин В.А., Кабанов В.А. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 3. С. 520.
14. Каргин В.А., Платэ Н.А. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 3. С. 528.
15. Пат. 3277066 США. 1966; Пат. 3306888 США. 1967; Пат. 3759880 США. 1973; Пат. 3933766 США. 1976; Пат. 3992562 США. 1976; Пат. 5391668 США. 1996.
16. Пат. 5094867 США. 1992.
17. Пат. 5866660 США. 1999.
18. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984. С. 186.
19. Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 298.
20. Голубев В.Б., Максименко О.О., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2112.
21. Кирш Ю.Э. Поли-Н-виниламиды. М.: Наука, 1998. С. 76.
22. Семенов Н.Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986. С. 65.

ω-Polymerization of N-Vinylpyrrolidone as a Chain Reaction with Degenerate Mechanochemical Branching of Kinetic Chains

V. A. Kabanov and V. B. Golubev

Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

Abstract—It was shown that the addition of an ω-polymer seed as a dry powder that did not contain for certain living radicals to a mixture of N-vinylpyrrolidone with water in the absence of radical inhibitors was accompanied by proliferation of the seed in the ω-polymerization mode. By means of spin trapping ESR technique, it was shown that the initiation and autoaccelerated development of the process is due to the formation and self-breeding of active macroradicals as a result of mechanical breaking of the three-dimensional network of the ω-polymer by the action of swelling pressure. The proliferation process has the lower and upper kinetic limits in terms of the monomer–water mixture. This process was considered as a degenerate branching chain reaction in which the elementary event of branching constitutes a mechanochemical homolytic rupture of a covalent chemical bond in the main chain of a strained fragment of the polymer network.