

УДК 541.64.542.952

ОСОБЕННОСТИ КРИОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ И НИЖЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЗАМОРОЖЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

© 2005 г. Р. В. Иванов, Т. А. Бабушкина, В. И. Лозинский

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 09.09.2004 г.
Принята в печать 17.03.2005 г.

Изучены некоторые особенности процесса криополимеризации акриламида в неглубоко замороженной водной среде при температурах выше и ниже точек формирования неравновесных эвтектик. Свободнорадикальная реакция инициировалась окислительно-восстановительной парой персульфат–третичный амин. Показано, что формирование полимера происходит после кристаллизации основной массы растворителя во время выдерживания реакционной системы в замороженном состоянии в области как доэвтектических, так и постэвтектических температур. Методами капillaryной вискозиметрии и ГПХ получены данные о молекулярно-массовых характеристиках полимерных продуктов, а с помощью спектроскопии ЯМР ^1H проведены наблюдения за ходом криополимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеризационные процессы, протекающие в неглубоко замороженных растворах мономеров, пока еще изучены недостаточно подробно [1]. Неглубоко (умеренно) замороженными считаются системы при температурах не ниже, чем несколько десятков градусов от точки замерзания чистого растворителя. Подобные системы, как правило, являются двухфазными, они содержат поликристаллы твердой фазы и небольшой объем остающегося еще жидким раствора – так называемую незамерзшую жидкую микрофазу, где концентрируются растворенные вещества [2]. В случае неглубоко замороженной реагирующей системы из-за такой фазовой неоднородности и криоконцентрирования реагентов химические реакции не только не останавливаются, а в определенном интервале отрицательных температур могут даже ускоряться [3, 4]. Реакции образования полимеров в умеренно замороженных средах существенно отличаются от твердофазных реакций, например низкотемпературной полимеризации кристаллических или застеклованных мономеров [5], поскольку в остающихся жидкими участках системы, т.е. в незамерзшей жидкой

микрофазе, молекулы реагентов обладают поступательным движением, практически отсутствующим в твердом веществе (и на макроскопическом, и на микроскопическом уровнях).

Ранее было показано [6–8], что в результате неглубокого замораживания полимеризующейся системы (раствор мономеров в присутствии инициатора), ее выдерживания при определенной отрицательной температуре и последующего оттаивания ММ полученного полимера была значительно выше (иногда на порядок) ММ полимера, синтезированного из аналогичного исходного раствора, но при положительных температурах. В случае редокс-инициируемой криополимеризации акриламида в неглубоко замороженной водной среде зависимости выхода и ММ полиакриламида (**ПАА**) от температуры синтеза имели экстремальный характер [7], что свидетельствует о конкуренции факторов, благоприятно и негативно влияющих на ход полимеризационного процесса в указанных условиях. Одним из таких факторов несомненно является соотношение объемов твердой и жидкой фаз в замороженной реагирующей системе, в частности определяемое тем, выше или ниже эвтектической точки температура, при которой проходит подобная криополимеризация. В этой связи цель настоящей рабо-

E-mail: loz@ineos.ac.ru (Лозинский Владимир Иосифович).

ты – изучение влияния данного фактора на особенности криополимеризации акриламида и характеристики образующегося полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе без дополнительной очистки использовали акриламид ("Sigma", США) с $T_{\text{пл}} = 84^\circ\text{C}$, персульфат аммония (ПСА) ("Fluka", Швейцария) и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) ("Aldrich", США) с $n_d^{20} = 1.4179$. Для приготовления растворов применяли бидистиллированную воду.

Для получения полиакриламида 0.5 М водный раствор мономера дезаэрировали в вакууме (10 мм рт. ст./10 мин), затем охлаждали в ледяной бане до 1–2°C, добавляли компоненты инициирующей системы из расчета 24 мкл (16 ммолия) ТМЭДА и 8 мг (3.5 ммолия) ПСА на 0.71 г (10 ммолей) ААМ и замораживали реакционную массу при необходимой отрицательной температуре в прецизионном криостате FP 45 HP ("Julabo", Германия).

После выдерживания в течение 24 ч препараты оттаивали в водяной бане при 25°C. В тех случаях, когда продолжительность инкубации образцов в замороженном состоянии была меньшей, оттаивание препаратов в необходимый момент времени осуществляли в микроволновой печи M1712NR ("Samsung", Ю. Корея) в течение 30 с при подаваемой мощности 800 Вт с последующим немедленным добавлением к размороженному раствору ингибитора свободнорадикальной полимеризации – гидрохинона. ПАА, полученный в результате криополимеризации, очищали от низкомолекулярных и олигомерных фракций ($M < 2.0 \times 10^4$) диализом через целлофан против деионизированной воды. Полимер высушивали лиофильно и далее сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе над прокаленным гранулированным CaCl₂. Для сравнения с результатами криополимеризации ПАА также получали в растворе, проводя реакцию в термостате при 20°C и используя те же концентрации реагентов.

Характеристическую вязкость ПАА в 1 М растворе NaNO₃ определяли при 30°C с помощью вискозиметра Уббелоде с диаметром капилляра 0.8 мм. При расчете средневязкостной ММ использовали известные из литературы значения

коэффициентов K и α уравнения Марка–Куна–Хаувинка ($[\eta] = KM^\alpha$), равные соответственно 0.66 и 3.73×10^{-4} [9].

Исследования ПАА с помощью ГПХ выполняли при комнатной температуре на колонке (10 × 400 мм) со смолой CL-Sepharose 2B ("Amersham Pharmacia Biotech", Швеция). Детектирование фракций полимера проводили при помощи проточного дифференциального рефрактометра фирмы "Knaus" (Германия). Элюентом служил 0.2 М раствор NaCl. Калибровку колонки осуществляли с помощью полиэтиленоксидов ("Scientific Polymer Products, Inc.", США) известной ММ ($M_w \times 10^3 = 157, 300, 630$ и 917). Для определения рабочего объема колонки использовали голубой декстран ($M_w \sim 2 \times 10^6$) и олигоэтиленоксид ($M_w = 400$) (оба "Merck", Германия).

Фазовую диаграмму системы вода–акриламид строили по известной методике [10], предусматривающей измерение температуры фазовых переходов с помощью термометра Бекмана. Неравновесные диаграммы состояния замораживаемых растворов строили на основании термограмм замораживания соответствующих образцов, которые снимали с помощью платиновой термопары Pt 100 ("Julabo", Германия), подсоединеной к регистрирующему контуру микропроцессора криостата. В случае реакционного раствора сосуд с ним после прибавления инициатора быстро помещали в камеру криостата с заданной отрицательной температурой и регистрировали изменение температуры реагирующей системы во времени.

Образцы для спектроскопии ЯМР ¹H готовили следующим образом. В ампулу с внешним диаметром 8 мм вносили раствор реагентов в D₂O (99.98%), затем данную ампулу погружали в другую (внутренний диаметр 9 мм), в которой был налит дейтерированный метanol (CD₃OD) (99.5%). Спектр ЯМР ¹H последнего содержит сигналы протонов метильной и гидроксильной групп неполностью дейтерированного вещества, по разнице в хим. сдвигах между которыми точно определяли температуру реакционной системы. Спектры записывали на приборе WM-250 ("Bruker", Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применявшаяся в данной работе методика проведения полимеризации акриламида в умеренно замороженных системах включала следующие стадии: подготовку раствора мономера, введение инициатора, замораживание реакционной массы, ее инкубацию при заданной отрицательной температуре в течение определенного времени, размораживание системы и (когда это требовалось) остановку полимеризации прибавлением ингибитора свободных радикалов. Условия каждой из стадий были оптимизированы таким образом, чтобы свести к минимуму влияние "некриополимерационных" этапов на конечные результаты.

Так, исходный раствор мономера перед внесением инициатора (**ПСА**) предварительно охлаждался в ледяной бане для снижения скорости реакций и минимизации конверсии мономера в полимер за промежуток времени от момента прибавления ПСА до окончания замерзания системы. Контрольные опыты продемонстрировали, что если быстро оттаять только что замороженный по этой схеме образец, остановить реакцию внесением гидрохинона и попытаться выделить образовавшийся за это время ПАА, то обнаруживались только следовые количества полимера. Таким образом, было показано лишь очень незначительное влияние стадии замораживания на конечные результаты криополимеризации акриламида.

Аналогичными соображениями мы руководствовались и при выборе режимов оттаивания реагирующей замороженной системы. Если за время инкубации 24 ч полимеризационный процесс в изученном интервале отрицательных температур практически заканчивался (далнейшее увеличение продолжительности реакции не приводило к повышению выхода ПАА), то при небольших временах реакции необходимо было быстро разморозить препарат так, чтобы подобное воздействие на систему (т.е. ее оттаивание) не вносило заметный вклад в полученные значения выхода полимера и его ММ. Этую задачу удалось решить путем оттаивания замороженных образцов в микроволновой печи. В предварительных экспериментах было найдено, что оттаивание замороженной реакционной массы объемом 10 мл при мощности микроволнового излучения 800 Вт

происходило за 20–30 с, и столь краткое время данной стадии фактически не сказывалось на общих результатах полимеризации. Таким образом, были подобраны условия проведения криополимеризации акриламида, в ходе которой основная масса мономера превращалась в полимер именно во время пребывания реагирующей системы в замороженном состоянии.

Как уже отмечалось, зависимости выхода и молекулярной массы ПАА от температуры криополимеризации имели экстремальный характер (с максимумом в области -12°C [7]), в то время как в случае "обычной" свободнорадикальной полимеризации в растворе по мере снижения температуры выход полимера должен монотонно падать, а его ММ возрастать [11]. Основной причиной экстремальных зависимостей в случае криополимеризации в неглубоко замороженных системах является конкуренция противоположно направленных факторов. С одной стороны, это – криоконцентрирование реагентов, способствующее увеличению скорости процесса и повышению выхода конечного продукта, уменьшение вероятности гибели радикалов с понижением температуры, а также прогрессивное нарастание вязкости реакционной среды по мере формирования полимера, препятствующее рекомбинации макrorадикалов (известное как гель-эффект [12]). С другой стороны, очень высокая вязкость среды препятствует транспорту новых порций мономера к растущему концу цепи, а понижение температуры уменьшает скорость реакций генерирования инициирующих радикалов и роста цепей. Еще одним из факторов, роль которого оставалась неясной, могла быть разница в концентрации реагентов, растворенных в объеме незамерзшей жидкой микрофазы, в зависимости от того, проводится реакция выше или ниже эвтектической точки.

Для выяснения этих моментов мы сравнили равновесную фазовую диаграмму "жидкое–твердое" системы H_2O –акриламид и так называемую неравновесную диаграмму состояния [13] той же системы. Первая из них (рис. 1, кривая 1) была построена на основании экспериментов по медленному замораживанию растворов с различной концентрацией мономера в условиях, предотвращающих переохлаждение (стандартная методика построения фазовых диаграмм с использованием термометра Бекмана [10]). Вторая диаграмма

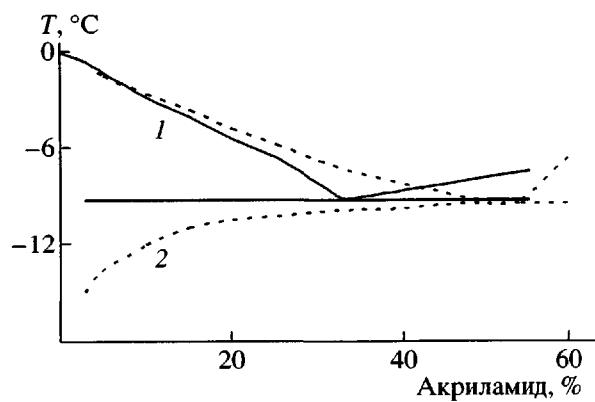


Рис. 1. Диаграммы состояния системы H_2O –акриламид при различных режимах замораживания растворов: 1 – в условиях, приближающихся к равновесным, 2 – в случае замораживания при -18°C .

(рис. 1, кривая 2) получена при замораживании растворов акриламида при -18°C , т.е. в условиях одного из режимов криополимеризации.

При замораживании 0.5 М (~3.55%) водного раствора акриламида в условиях, близких к равновесным, плато кристаллизации льда находилось около -1.1°C , а температура формирования эвтектики (32% акриламида/68% H_2O) – в районе -9°C . Замораживание растворов акриламида в неравновесных условиях существенно трансформировало вид диаграммы – для такого же 0.5 М раствора мономера, замораживаемого при -18°C , плато кристаллизации льда лежало около -1.2°C (почти как на равновесной фазовой диаграмме), однако неравновесная эвтектика образовывалась уже вблизи -14.3°C , т.е. на 5.3° ниже равновесной. Отсюда следовало, что в зависимости от режима замораживания температура формирования неравновесной эвтектики, а, следовательно, и ее состав, должны были отличаться, что в свою очередь должно было сказываться на концентрации реагентов в незамерзшей жидкой микрофазе при каждой конкретной температуре криополимеризации.

Поэтому, чтобы оценить подобные отличия, нами были сняты термограммы замораживания как водного раствора акриламида без инициатора, так и реагирующей системы (H_2O –акриламид–ТМЭДА–ПСА). В последнем случае на кривых изменения температуры, записанных для образцов, находившихся в криостате при -14 или -18°C , имелись три участка тепловыделения (рис. 2,

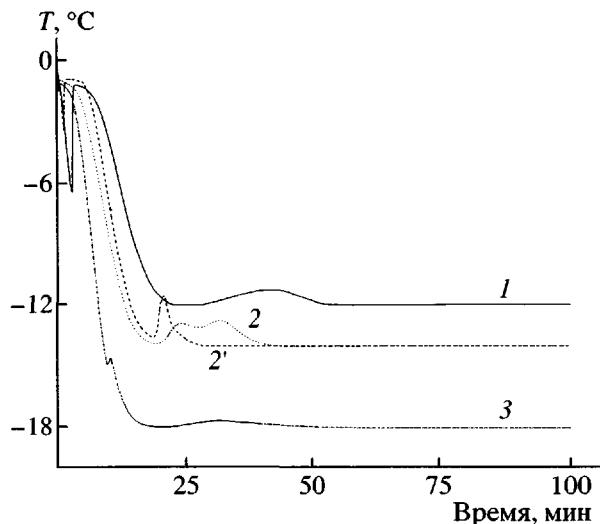


Рис. 2. Термограммы замораживания систем H_2O –акриламид–ТМЭДА–ПСА (кривые 1–3) и H_2O –акриламид–ТМЭДА (2') при -12 (1), -14 (2, 2') и -18°C (3).

кривые 2 и 3). Первый отвечал плато кристаллизации растворителя, второй – формированию неравновесной эвтектики (когда часть мономера переходит в твердое состояние и лишь по мере полимеризации и сдвига концентрационного равновесия в незамерзшей жидкой микрофазе мономер вновь постепенно перерастворяется и участвует в реакции, о чем свидетельствует высокий (>80%) конечный выход ПАА); третий участок отвечал тепловыделению на начальных этапах полимеризации. Последний участок отсутствовал, если раствор мономера не содержал инициатора (рис. 2, кривая 2'). При более высоких температурах замороженного образца, например при -12°C , в реагирующей системе не происходило формирования эвтектики (рис. 2, кривая 1). По-видимому, при этой температуре, когда весь мономер был сконцентрирован в незамерзшей жидкой микрофазе, соотношение реагирующих веществ там было наиболее оптимальным для протекания реакции подобного типа, что и давало в результате наибольшие выход и ММ получающегося ПАА [7]. Таким образом, область отрицательных температур, в которой проводились наши исследования криополимеризации акриламида, можно условно разделить на две зоны, а именно, – выше и ниже точки образования неравновесной эвтектики.

Зарегистрированный термопарой разогрев реагционной смеси на начальных этапах реакции (последний участок тепловыделения на термо-

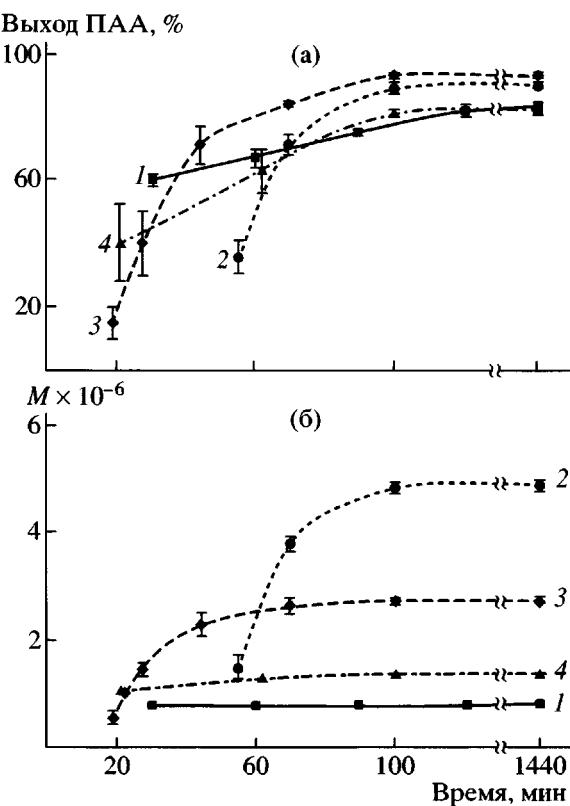


Рис. 3. Изменение выхода (а) и ММ (б) полиакриламида в ходе редокс-инициируемой полимеризации акриламида при $+20$ (1), -12 (2), -14 (3) и -18°C (4).

граммах 1, 2 и 3 на рис. 2) также свидетельствовал о том, что криополимеризация акриламида проходила именно во время выдерживания реакционной массы в замороженном состоянии, а не на стадиях замораживания или оттаивания. Необходимо также отметить, что достоверная чувствительность использовавшегося для измерения температуры прибора (термопара, подсоединеная к регистрирующему контуру прецизионного криостата) была около 0.1°C , а сам криостат поддерживал заданную отрицательную температуру, т.е. отводил выделяющееся тепло полимеризации, поэтому приведенные на рис. 2 абсолютные величины тепловых эффектов невелики. Наконец, важно подчеркнуть, что полимеризация протекала не только в зоне доэвтектических температур, но и ниже. Это косвенно указывало на существование незамерзшей жидкой микрофазы и после формирования эвтектики (как будет показано ниже, прямое доказательство получено с помощью ЯМР-спектроскопии), где, как было найдено в работе [14], значительная доля незамерзшей жидкости

приходится на ТМЭДА, кристаллизующегося лишь около -55°C .

В этой связи необходимо было проследить за ходом образования ПАА при разных температурах криополимеризации выше и ниже области формирования неравновесных эвтектик и сравнить эти данные с полимеризацией акриламида в незамороженном растворе при положительной температуре. Рисунок 3 суммирует результаты выполненных экспериментов.

Промежутки времени проведения криополимеризации, после которых образцы быстро размораживались и реакция останавливалась гидрохиноном, были выбраны на основании термограмм, приведенных на рис. 2. Это были точки перед началом и после окончания формирования неравновесных эвтектик при температурах реакции -14 и -18°C , а также по завершению третьего участка тепловыделения. Поскольку при температуре синтеза -12°C не происходило образования эвтектики, реакцию останавливали перед началом и после окончания участка тепловыделения, связанного с полимеризацией. Для сравнения синтез также проводили при $+20^{\circ}\text{C}$. В последнем случае полученные данные полностью отвечали известным для радикальной полимеризации закономерностям [11], т.е. в ходе реакции изменялся только выход, а ММ полимера оставалась практически постоянной (рис. 3, кривые 1). В случае криополимеризации тенденции были иными: до определенного момента времени происходило увеличение и выхода ПАА, а также его ММ.

Например, во время полимеризации акриламида при -12°C , т.е. несколько выше температуры формирования неравновесной эвтектики, к началу тепловыделения реакции (рис. 2, кривая 1), зарегистрируемого термопарой, полимерные продукты в растворе после быстрого оттаивания замороженной системы не обнаруживались. В конце же этого участка выход ПАА составил около 36%, и его средневязкостная ММ была $\sim 1.50 \times 10^6$, а к 100-й минуте реакции выход полимера достигал 89%, и ММ возрастила более чем в 3 раза – до 4.85×10^6 (рис. 3, кривые 2), что было почти в 6 раз больше, чем у ПАА, полученного из аналогичного раствора реагентов в незамороженной среде при комнатной температуре. Отсюда следует, что в изучаемой реагирующей системе при температурах ниже линии ликвидуса, но еще в зо-

не доэвтектических температур, превращение мономера в полимер начиналось после некоторого индукционного периода и по мере протекания полимеризации соотношение эффективности процессов роста и обрыва цепей существенным образом сдвигалось в сторону первого. Тот факт, что выход полимера уже в начале участка, отвечающего тепловыделению реакции, при этой и других отрицательных температурах изученного диапазона достигал 35–40% (рис. 3а, кривая 2), скорее всего, свидетельствовал лишь о недостаточной чувствительности использовавшегося регистрирующего устройства. Это просто не позволяло надежно выявить меньшие тепловые эффекты при невысокой конверсии мономера.

В ходе криополимеризации при -14°C , т.е. несколько ниже точки формирования неравновесной эвтектики за время третьего участка тепловыделения на термограмме процесса (рис. 2, кривая 2), выход полимера увеличивался от ~40 до ~71%, а средневязкостная ММ возрастала с $\sim 1.46 \times 10^6$ до 2.30×10^6 , к 100-й минуте выход достигал ~93%, а ММ – 2.72×10^6 (в 3.3 раза выше, чем в случае ПАА, полученного при $+20^{\circ}\text{C}$). Криополимеризация акриламида при более низкой температуре, т.е. при -18°C , с точки зрения динамики нарастания выхода и небольших изменений ММ полимера во времени формально ближе всего “напоминала” процесс в незамороженной системе при $+20^{\circ}\text{C}$. Существенно, однако, что ММ полиакриламида, синтезированного при -18°C , была в ~1.7 раз выше при практически одинаковом конечном выходе несмотря на значительную (38°C) разницу температур, еще раз демонстрируя этим роль эффектов криоконцентрирования. Таким образом, в изученном интервале отрицательных температур рост цепей ПАА превалировал над процессами обрыва, чем при полимеризации акриламида в растворе при положительных температурах. В наибольшей степени этот эффект по мере протекания реакции “проявлялся” в замороженной системе при доэвтектических температурах, в частности, при -12°C (рис. 3б, кривая 2).

Что касается окислительно-восстановительной реакции ПСА с ТМЭДА, генерирующей инициирующие полимеризацию радикалы, то указанный процесс во всем исследованном диапазоне температур, по-видимому, протекал достаточно эффективно, поскольку конечный выход ПАА

был высоким (>80–90%) и при $+20^{\circ}\text{C}$, и в области $-10\ldots -30^{\circ}\text{C}$ [7]. Вместе с тем, реакции ПСА с ТМЭДА, как и большинству химических реакций порядка выше первого, протекающих в неглубоко замороженных растворах, должна быть свойственна экстремальная зависимость скорости от температуры [2, 3], но, к сожалению, ни положение максимума, ни влияние особенностей этой реакции на полимеризацию акриламида, пока не известны.

MMP образцов ПАА, синтезированных при разных температурах и различном времени реакции, было оценено нами с помощью ГПХ (рис. 4). Хроматографические профили всех образцов в разной степени содержали высокомолекулярную фракцию I ($M > 2 \times 10^6$) и фракцию II с меньшей ММ ($0.6\ldots 0.3 \times 10^6$). На рис. 4а также приведены хроматограммы голубого декстрана ($M \sim 2 \times 10^6$) и ПЭГ ($M = 0.4 \times 10^3$), показывающие рабочий объем колонки.

Профили ГПХ, отвечающие образцам полимера, образовавшегося при различной продолжительности реакции при $+20^{\circ}\text{C}$, имели одинаковый характер MMP (рис. 4а). Это закономерно для полимеризации в растворе [15], когда во время процесса не происходит нарушения гомофазности, например, осаждения образующихся высокомолекулярных продуктов. Однако все профили ГПХ не были унимодальными, отражая тот факт, что образцы состояли минимум из двух фракций (I и II), что, видимо, указывает на некие отклонения от стационарного режима полимеризации. Мы предположили, что одной из причин такого отклонения могла быть неизотермичность условий проведения реакции, поскольку известно [16], что мультимодальное MMP может возникать вследствие изменения температурных режимов гомофазной радикальной полимеризации. Действительно, прямые измерения температуры реагирующей системы показали, что через ~5 мин после внесения инициатора в раствор мономера, сосуд с которым находился в термостате, наблюдался разогрев реагирующей системы на $\sim 1.2^{\circ}\text{C}$ (эффект того же порядка, что и при криополимеризации – рис. 2) с последующим выходом температуры на заданный уровень только через ~30 мин. Кроме того, обнаруженный разогрев в начале полимеризационного процесса мог быть проявлением отдельной стадии, несколько отличающейся по тепловым эффектам от последую-

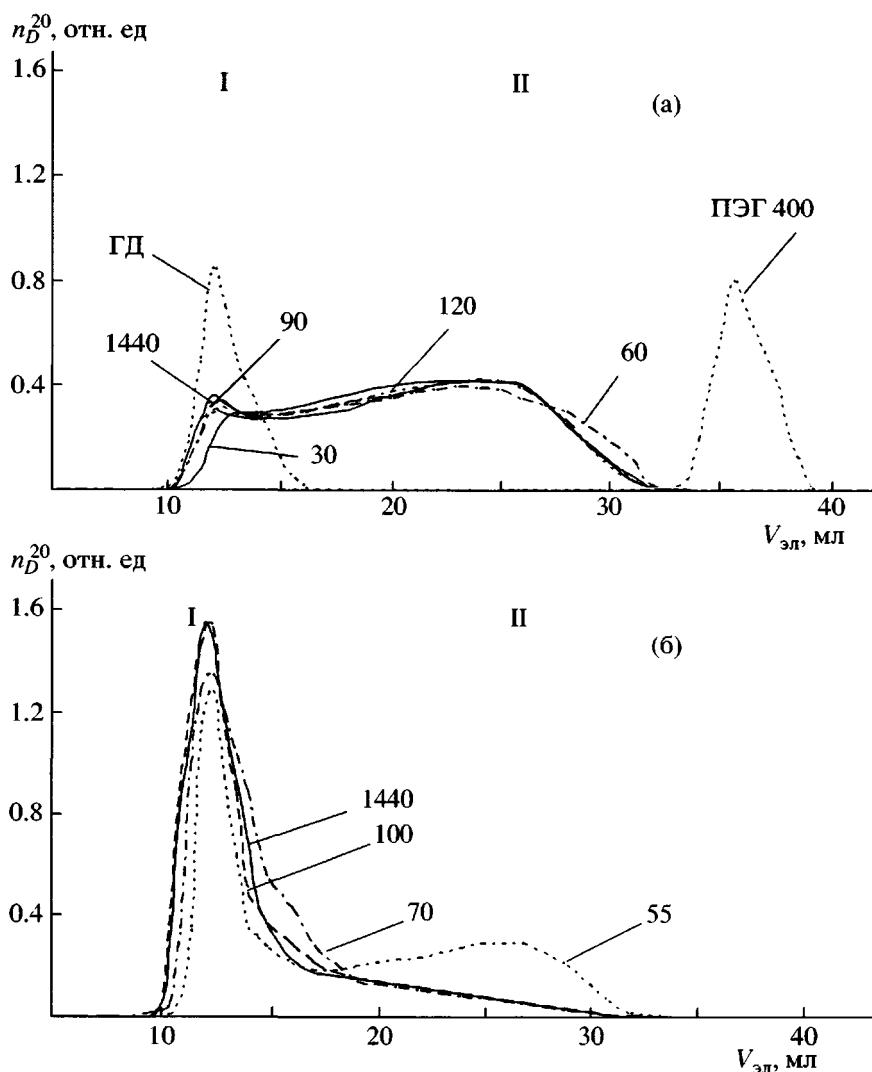


Рис. 4. Кривые ГПХ образцов ПАА, синтезированных при +20 (а), -12 (б), -14 (в) и -18°C (г) в течение различного времени проведения реакции, мин (цифры у кривых). Пояснения в тексте. ГД – голубой декстрозан.

щих стадий роста цепей. Видимо, поэтому фракция II с меньшей ММ присутствовала в образцах ПАА, сформировавшихся и через 30 мин, и через 1 ч, и более после начала процесса в таких условиях.

В случае полимера, синтезированного в неглубоко замороженной водной среде, профили ГПХ имели несколько иной вид – в них превалировала фракция I (рис. 4б–4г), что в наибольшей степени было свойственно образцам ПАА, синтез которых проводили при -12°C (т.е. в области доэвтектических температур), в наименьшей – при -18°C. По мере протекания криополимеризации относительная доля высокомолекулярной фракции I возрастила, а фракции II – снижалась, что хорошо совпадает с характером изменения средневязко-

стной ММ соответствующих образцов ПАА в ходе реакции (рис. 3б). Наиболее близким к унимодальному было ММР образцов полимера, синтезированных при -12°C при высоких конверсиях мономера, т.е. в обнаруженной нами ранее [7] области экстремальных значений выхода и степени полимеризации ПАА. Отсюда можно сделать следующий вывод: что как раз вблизи точки образования неравновесной эвтектики для данной реагирующей системы обеспечивались наиболее благоприятные условия полимеризационного процесса. В результате по мере образования полимера и очень сильного нарастания вязкости “гибель” макрорадикалов происходила все в меньшей степени, а присоединение к ним новых мономерных звеньев лимитировалось только

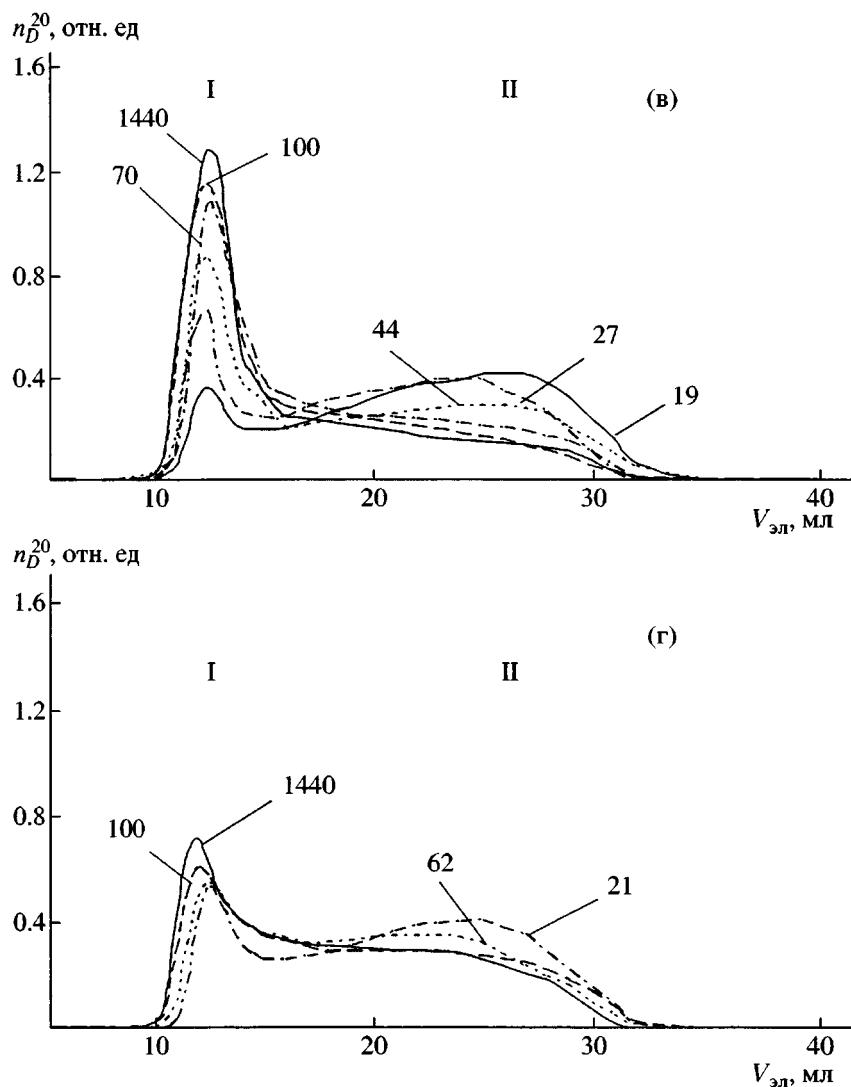


Рис. 4. Окончание.

скоростью диффузии последних к растущему концу цепи. В зоне постэвтектических температур (в рассматриваемом случае при -14 и 18°C) к этим процессам должен был “добавляться” постепенный переход (перерасщорение) акриламида из твердой фазы эвтектической смеси в раствор по мере исчерпания мономера в незамерзшей жидкой микрофазе, что в итоге снижало эффективность роста цепей и давало полимер с меньшей ММ (рис. 3б) и более широким ММР (рис. 4в и 4г), чем при -12°C .

Важная информация об особенностях криополимеризации акриламида при температурах выше и ниже областей формирования неравновесных эвтектик была также получена с помощью спектроскопии ЯМР ^1H . Поскольку в качестве

растворителя при этом использовалась тяжелая вода с температурой замерзания $T_0 = +3.82^\circ\text{C}$ [17], значения температур, при которых в этих опытах проводили реакции и записывали спектры T_r , приводятся как величины $\Delta T = T_r - T_0$, т.е. относительно температуры кристаллизации чистого растворителя.

На рис. 5а показан спектр D_2O -раствора смеси акриламид–ТМЭДА, а рис. 5б и 5в демонстрируют, как изменялись во времени спектры реакционной системы (D_2O –акриламид–ТМЭДА–ПСА) при $\Delta T = -12$ и -18° . Значения времен возле каждого из спектров отвечают продолжительности реакции, причем конкретные интервалы выбраны такими же, что и точки для соответствующих температур на рис. 3 и 4.

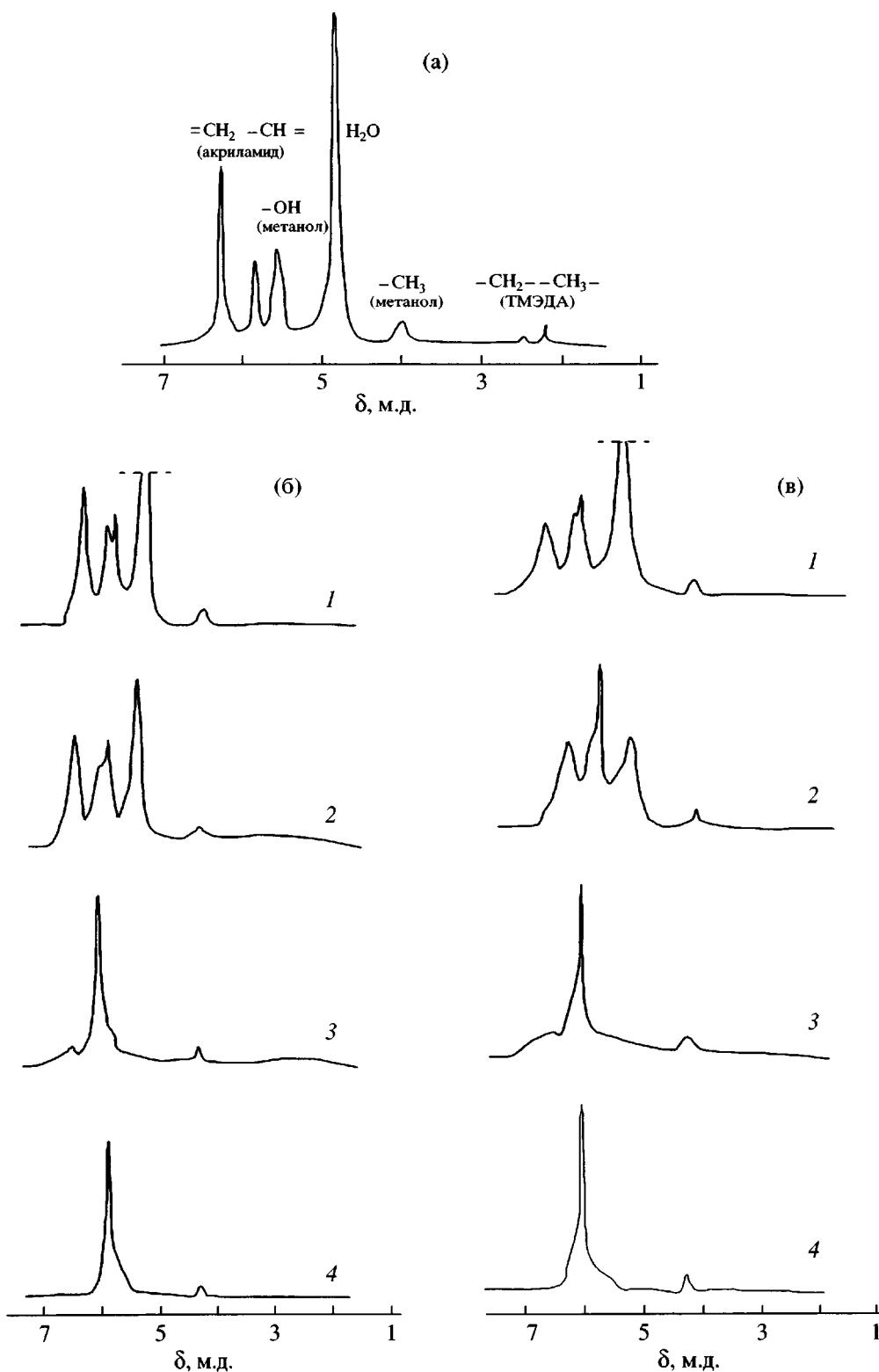


Рис. 5. Спектры ЯМР 1H системы акриламид–ТМЭДА в D_2O при $\Delta T = +20^\circ$ (а), а также реагирующей системы акриламид–ТМЭДА–ПСА в D_2O при $\Delta T = -12^\circ$ (б) и $\Delta T = -18^\circ$ (в), записанные через различные промежутки времени после начала реакции: б – 0 (1), 27 (2), 55 (3), 100 мин (4); в – 0 (1), 21 (2), 62 (3) и 100 мин (4). Пунктирная линия спектров (1) на рис. 5б и 5в показывает, что сигнал протонов воды в области 4.8 м.д. выходит за пределы шкалы измерений.

В спектре исходного раствора мономера, записанном при $\Delta T = +20^\circ$ в отсутствие ПСА (рис. 5а), имелись сигналы протонов акриламида (5.82 м.д. (CH) и 6.25 м.д. (CH_2)) и ТМЭДА (2.66 м.д. (CH_2) и 2.34 м.д. (CH_3)) и неполностью дейттрированной воды (4.75 м.д.). Значения хим. сдвигов протонов различных группировок были затем измерены относительно хим. сдвига этих протонов воды при комнатной температуре, поскольку понижение температуры приводит к сдвигу сигналов протонов воды и гидроксильной группы неполностью дейттрированного метанола в слабое поле, что вызвано замедлением скорости движения OH -протонов при охлаждении и замораживании исследуемых объектов.

Эволюция спектров реагирующей системы (рис. 5б и 5в) свидетельствовала о том, что при отрицательных температурах, во-первых, происходило уменьшение интенсивности сигнала протонов воды вследствие ее кристаллизации (спектр 1 относится к еще не замерзшим образцам, все последующие – к уже замороженным препаратам); во-вторых, вполне разрешенные спектральные линии жидкой воды и растворенных веществ регистрировались не только в доэвтектической зоне отрицательных температур (рис. 5б), но и после образования неравновесной эвтектики (рис. 5в). Это прямо указывало на существование незамерзшей жидкой микрофазы в данных умеренно замороженных системах. Следует отметить, что впервые такой феномен для замороженных водно-солевых растворов был описан в работе [18], а возможность протекания химических реакций в таких условиях (гидролиз *n*-нитрофенилацетата в среде водно-солевых эвтектик) продемонстрирована в работе [19]. В нашем случае по мере протекания криополимеризации уменьшалась интенсивность сигналов протонов акриламида, который расходовался на образование полимера, что приводило к сильному возрастанию вязкости в зоне реакции. Это в свою очередь вызывало замедление молекулярной подвижности и уширение линий ЯМР.

Так, если в случае криополимеризации в области доэвтектических температур при $\Delta T = -12^\circ$ (рис. 5б) через 27 мин после начала реакции (начало участка тепловыделения реакции; рис. 2, кривая 1) спектр содержал те же сигналы, что и начальная система (рис. 5а), то через 55 мин после начала реакции (окончание участка тепловыде-

ления) спектр существенно трансформировался – сигналы акриламида резко уменьшались, а через ~100 мин сигналы протонов мономера уже практически не наблюдались (рис. 5б). Интенсивность сигналов протонов полимера была мала, а ширина линий велика, поэтому сигналы не детектировались, а присутствовали только два пика протонов внешнего стандарта – неполностью дейттрированного метанола. Данный факт свидетельствовал о том, что существенная доля мономера уже прореагировала.

При постэвтектической температуре $\Delta T = -18^\circ$ изменения в спектрах ЯМР ^1H были того же характера, но сигналы становились шире, так как вязкость незамерзшей жидкой микрофазы при $\Delta T = -18^\circ$ выше (из-за большей степени криоконцентрирования), чем при $\Delta T = -12^\circ$.

Таким образом, для неглубоко замороженных растворов смеси акриламида и инициаторов данные ЯМР-спектроскопии однозначно показали существование незамерзшей жидкой микрофазы в исследованном диапазоне отрицательных температур, а также подтвердили, что процессы криополимеризации в подобных системах протекают после кристаллизации основной массы растворителя именно в замороженной среде, причем не только при доэвтектических, но и при постэвтектических температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозинский В.И., Иванов Р.В. // Синтез и модификация полимеров / Под ред. Монакова Ю.Б. М.: Химия, 2003.
2. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. М.: Химия, 1978.
3. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 5. С. 793.
4. Лозинский В.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 6. С. 559.
5. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 245.
6. Рогожин С.В., Вайнерман Е.С., Лозинский В.И., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 5. С. 1140.
7. Lozinsky V.I., Ivanov R.V., Kalinina E.V., Timofeeva G.I., Khokhlov A.R. // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. № 17. P. 1441.

8. Лозинский В.И., Калинина Е.В., Путилина О.И., Кулакова В.К., Курская Е.А., Дубовик А.С., Гринберг В.Я. // Высокомол. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1906.
9. Ростовский Е.Н., Новичкова Л.М. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 29.
10. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1978. С. 60.
11. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. С. 118.
12. Гладышев Г.П. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 597.
13. Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C / Под ред. Франкса Ф. Киев: Наукова думка, 1985. С. 387.
14. Gusev D.G., Lozinsky V.I., Bakhmutov V.I. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. № 1. P. 49.
15. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М., Л.: Наука, 1965, С. 135.
16. Берлин А.А. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 2. С. 286.
17. Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 20.
18. Квелидзе В.И., Пылова М.Б. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 6. С. 1167.
19. Сергеев Г.Б., Сергеев Б.М., Калнина И.А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2431.

Specifics of Acrylamide Cryopolymerization at Temperatures Above and Below the Eutectic Point of the Frozen Reaction System

R. V. Ivanov, T. A. Babushkina, and V. I. Lozinskii

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Some specific features of acrylamide cryopolymerization in a moderately frozen aqueous medium were studied at temperatures above and below the points of the formation of nonequilibrium eutectics. The free-radical reaction was initiated by the persulfate–tertiary amine redox pair. It was shown that polymer formation took place after crystallization of the major part of the solvent during holding the reaction system in the frozen state in both preeutectic and posteutectic temperature ranges. The molecular-mass characteristics of polymeric products were obtained using the techniques of capillary viscometry and gel permeation chromatography, and the cryopolymerization process was monitored using ^1H NMR spectroscopy.