

УДК 541(15+49):547.279

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАДИАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ДИВИНИЛСУЛЬФОНОМ<sup>1</sup>

© 2006 г. А. И. Большаков, Д. П. Кирюхин

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 31.05.2005 г.

Принята в печать 25.10.2005 г.

Исследована низкотемпературная сополимеризация N-винилпирролидона с дивинилсульфоном в стеклющихся растворах диметилформамида. Сополимеризация эффективно протекает после расстекловывания системы вязкой переохлажденной жидкости. Установлен механизм образования и определены условия, при которых образуются статистические и чередующиеся сополимеры.

Полимеры и сополимеры N-винилпирролидона (ВП) находят широкое применение в различных отраслях химии, медицины, пищевой и парфюмерной промышленности [1]. Проведение сополимеризации ВП с разными мономерами позволяет получать сополимеры с необходимыми функциональными группами. При сополимеризации в жидкой фазе состав сополимера определяется относительной реакционной способностью сомономеров [2]. В области низких температур (100–180 К) в  $\gamma$ -облученных стеклообразных растворах мономеров постполимеризация протекает после перехода системы из твердого стеклообразного состояния в вязкую переохлажденную жидкость. В этом случае подвижность молекул системы достаточна для подачи мономера к активному центру реакции; в то же время она недостаточна для взаимодействия макрорадикалов и их обрыва, т.е. создаются условия безобрывного роста полимерных цепей [3–5]. В таких условиях удается получать статистические сополимеры, состав которых определяется не взаимной реакционной способностью сомономеров, а составом исходной смеси или относительной подвижностью сомономеров и не зависит от глубины превращения мономеров [6]. Сополимеризацию ВП с дивинилсульфоном (ДВС) при обычных условиях и в области низких температур ранее не исследовали.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-97237 р2004 научоград\_a).

E-mail:kin@icp.ac.ru (Кирюхин Дмитрий Павлович).

Цель настоящей работы – используя специфические условия полимеризации в стеклющихся растворах, исследовать сополимеризацию этих мономеров в области низких температур и определить возможность и условия для получения статистических сополимеров различного состава.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВП и ДВС очищали двукратной перегонкой под вакуумом,  $T_{\text{пл}}$  ДВС и ВП составляет 257 и 287 К соответственно. ДМФА специальной очистке не подвергали. Исследуемые системы в стеклянных калориметрических кюветах освобождали от кислорода воздуха на вакуумной установке, после чего запаивали. Образцы облучали  $\gamma$ -лучами радиоактивного  $^{60}\text{Co}$  на установке “Гамматок-100” при температуре жидкого азота. Процесс полимеризации исследовали калориметрическим методом [7], для чего облученные образцы помещали в калориметрический блок, охлажденный до 77 К и проводили медленный разогрев калориметра (скорость нагревания ~1 град/мин). Выход полимера измеряли гравиметрическим методом после удаления непрореагировавших мономеров при комнатной температуре в вакууме ( $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст.). Состав полученных сополимеров определяли по содержанию азота.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пострадиационную сополимеризацию ВП с ДВС изучали в стеклющихся при охлаждении растворах мономеров в ДМФА. Ранее [8] было

показано, что при нагревании предварительно  $\gamma$ -облученных стеклообразных растворов ДВС в ДМФА в вязкой переохлажденной жидкости наблюдается интенсивная полимеризация этого мономера. В зависимости от условий проведения реакции (дозы облучения, концентрации мономера) можно получать как растворимые, так и сшитые полимеры с высоким выходом при относительно небольших дозах предварительного облучения (~20 кГр).

На рис. 1 приведены калориметрические кривые нагревания 20%-ных растворов в диметилформамиде ДВС, ВП и их смесей с содержанием ВП 10 и 93 мол. %. При охлаждении до 77 К эти растворы полностью переходят в стеклообразное состояние, и на калориметрических кривых нагревания таких образцов в интервале 126–132 К регистрируется переход из твердого стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость (“ступенька” расстекловывания). Далее с повышением температуры на калориметрических кривых не наблюдается каких-либо изменений, связанных с наличием или образованием кристаллической фазы.

При нагревании предварительно  $\gamma$ -облученных ( $T = 77$  К, доза 2 кГр) образцов после расстекловывания калориметр фиксирует тепловыделение, связанное с полимеризацией ДВС и сополимеризацией ВП с ДВС. Винилпирролидон в этих условиях полимеризуется существенно хуже, выход полимера составляет ~3%. Поэтому калориметрические кривые для облученного (кривая 8) и необлученного растворов ВП в ДМФА (кривая 2) практически совпадают.

Полимеризационная способность ВП при низких температурах была исследована в работе [9]. Методом ЭПР и низкотемпературной калориметрии установлено, что первая стадия полимеризации (реакция инициирования) протекает весьма эффективно при расстекловывании растворов ВП в этаноле. Приблизительно 50% накопленных при низкотемпературном (77 К) радиолизе радикалов  $R_0$  переходят в радикалы растущей полимерной цепи  $R_p^{VPI}$ . Однако зародившиеся олигомерные центры при дальнейшем нагревании в стадии роста полимерных цепей не активны, присоединение молекул мономеров не происходит, и их концентрация медленно понижается с повышением температуры. Калориметр фиксирует

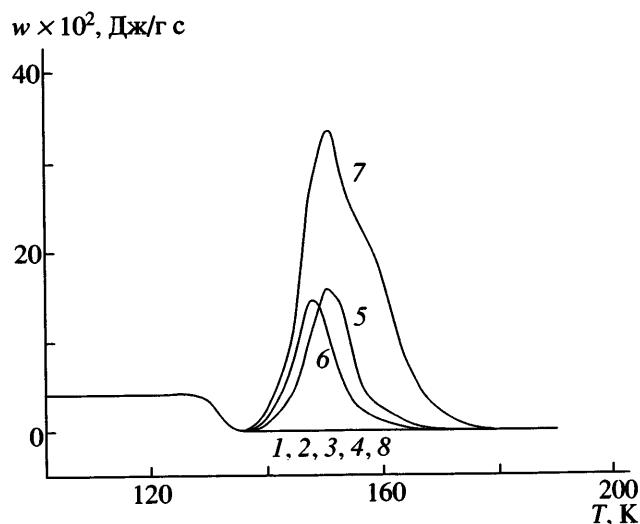


Рис. 1. Калориметрические кривые нагревания 20%-ных растворов в ДМФА дивинилсульфона (1, 5), ВП (2, 8) и смесей ДВС с ВП при содержании последнего 10 (3, 7) и 93 мол. % (4, 6). 1–4 – необлученные образцы, 5–8 – облученные дозой 2 кГр при 77 К.

слабое тепловыделение, и выход полимера, как и в случае полимеризации ВП в стеклообразных растворах ДМФА, не превышает 3%. Результаты наших исследований хорошо согласуются с данными [9]. Малая полимеризационная способность ВП в матрице ДМФА связана с низкой активностью зародившихся радикалов полимерной цепи ВП в реакции присоединения своего мономера. Рост полимерной цепи заканчивается на стадии образования олигомера.

Зависимости выхода полимера ДВС и его сополимера с ВП от дозы предварительного облучения при общей концентрации сомономеров в ДМФА 20 мас. % приведены на рис. 2. В случае гомополимеризации ДВС выход полимера монотонно возрастает с увеличением дозы облучения и достигает предельного значения (~60%) при дозе ~15 кГр (рис. 2, кривая 1). Намного эффективнее протекает сополимеризация ДВС с ВП. Выход сополимера с дозой облучения нарастает значительно быстрее, и предельное значение ~90% наблюдается уже при дозе ~2 кГр (рис. 2, кривая 2).

Ранее была исследована активность растущих макрорадикалов стирола [10], акриловых и метакриловых мономеров [5, 11] при низких температурах. Установлено, что заместители в  $\alpha$ -положении к двойной связи мономера (группа  $\text{CH}_3$ , бен-

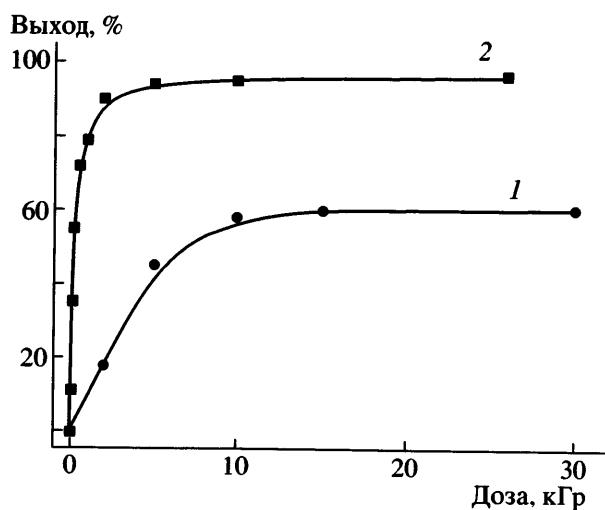


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от дозы облучения для 20%-ных растворов в ДМФА ди-винилсульфона (1) и ДВС + ВП при содержании ВП в смеси сомономеров 30 мол. % (2).

зольное кольцо) экранируют неспаренный электрон в зародившемся олигомерном активном центре. Поэтому добавление ~2.5 мас. % указанных мономеров к полимеризационноспособным акрилатам (акриловая кислота, акриламид, метилакрилат) приводит к остановке роста полимерных цепей. В нашем случае добавки ВП, имеющего объемный заместитель в  $\alpha$ -положении к двойной связи, не оказывают ингибирующего действия на процесс полимеризации. Наблюдаемый в эксперименте высокий выход сополимера свидетельствует о том, что к растущим радикалам с концевым фрагментом ВП активно присоединяются молекулы ДВС. Однако из данных по гомополимеризации ВП следует крайне неэффективное присоединение молекул к макромолекулам с концевым звеном ВП. Тогда очевидно, что при сополимеризации молекулы ВП могут встраиваться в полимерную цепь в основном единичными звеньями.

Ускорение сополимеризации в системе ВП–ДВС может быть связана со следующим. Гомополимеризация ДВС в растворах ДМФА с содержанием мономера менее 60 мас. % приводит к образованию сильно разветвленных полимеров [8]. Тогда увеличение скорости полимеризации и выхода продукта при добавлении небольшого количества ВП в систему может быть связано с тем, что полимерная цепь становится менее разветвленной и поэтому понижается пространственная

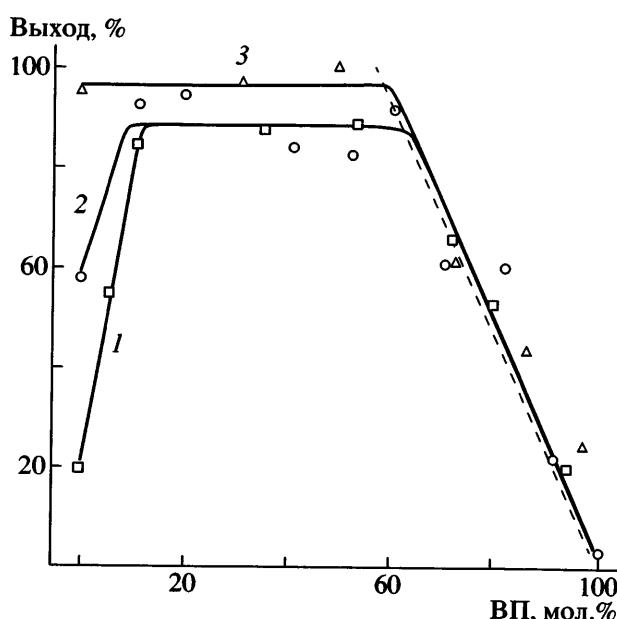


Рис. 3. Зависимость выхода сополимера от содержания ВП в смеси мономеров. Сополимеризация в 20% (1, 2) и 70%-ных растворах в ДМФА (3) при дозе предварительного облучения 2 (1) и 26 кГр (2, 3).

изоляция активного центра в макрорадикале боковыми цепями образующегося полимера.

Была исследована зависимость выхода сополимера для различных исходных соотношений ВП с ДВС при общей концентрации сомономеров 20 (рис. 3, кривые 1, 2) и 70 мас. % (кривая 3) и разных дозах предварительного облучения.

При гомополимеризации 20%-ных растворов ДВС образуется 20% полимера для дозы предварительного облучения 2 кГр и 60% для дозы 26 кГр. Добавление небольшого количества ВП приводит к возрастанию выхода продукта, и уже при содержании ВП 10 мол. % он достигает ~90% (рис. 3 кривые 1, 2). Для 70%-ного раствора ДВС выход полимера (доза облучения 26 кГр) составляет ~95% как при гомополимеризации ДВС, так и его сополимеризации с ВП (рис. 3, кривая 3). Предельное значение выхода для всех исследуемых систем и доз облучения (2.0–26 кГр) остается постоянным до содержания ВП в исходной смеси 60 мол. %. Увеличение содержания ВП более 60 мол. % приводит к практически линейному и одинаковому падению выхода до ~3%, присущего для гомополимеризации ВП.

Следует отметить, что во всем интервале исходных соотношений сомономеров для 20%-ных растворов ДВС и смесей ДВС с ВП получены полностью растворимые в ДМФА полимеры. В случае 70 мас. % растворов и дозы предварительного облучения 26 кГр образуются сплитые нерастворимые продукты.

Полученные результаты позволяют предположить следующую схему изучаемого процесса. Макrorадикалы с концевыми звеньями ДВС легко присоединяют молекулы своего мономера и не менее активно молекулы ВП. Образовавшийся активный центр с концевым звеном ВП не присоединяет ВП, а эффективно присоединяет только молекулы ДВС. Рост полимерных цепей будет продолжаться до полного расходования ДВС, а избыточное количество ВП будет оставаться незаполимеризованным. Таким образом, при концентрации ВП более 60 мол. % рост полимерной цепи должен прекращаться.

Такая схема образования сополимера позволяет сделать вывод о том, что при содержании ВП менее 60 мол. % состав сополимера будет соответствовать составу исходной смеси и состоять из фрагментов  $-V_P-(DVC)_n-$ . С повышением содержания ВП величина  $n$  будет уменьшаться и при концентрации ВП более 60 мол. % достигнет значения, равного единице, т.е. при концентрации ВП более 60 мол. % будут образовываться чередующиеся сополимеры с меньшим выходом и низкой ММ.

Выход сополимера  $\Gamma$  при относительной концентрации ВП более 60 мол. % и приведенной схеме его образования можно оценить, зная исходное содержание сомономеров, по выражению

$$\Gamma = \Gamma_0(N_1 M_1 + \alpha N_1 M_2) / (N_1 M_1 + N_2 M_2), \quad (1)$$

где  $\Gamma_0$  – максимальное значение выхода сополимера,  $N_1$  и  $N_2$ ,  $M_1$  и  $M_2$  – число молей и молекулярная масса ДВС и ВП соответственно. Коэффициент  $\alpha$  учитывает возможность участия в реакции двух двойных связей молекулы ДВС (при полном вступлении в реакцию двух двойных связей молекулы ДВС величина  $\alpha = 2$ ). В нашем случае экспериментальная кривая уменьшения выхода сополимера при содержании ВП в смеси сомономеров более 60 мол. % (рис. 3) хорошо описывается уравнением (1) при значении  $\alpha = 1.5$  (штриховая

Содержание звеньев ВП в сополимерах, полученных сополимеризацией в 20% и 70%-ных растворах ВП + ДВС в ДМФА при разных исходных соотношениях сомономеров

Общая концентрация ВП + ДВС в растворе, мас. %	Содержание ВП в исходной смеси мономеров, мол. %	Содержание звеньев ВП в сополимере, мол. %
70	31.6	32.0
70	42.9	40.3
20	71.3	60.1
20	79.0	58.9
70	85.8	59.9
70	96.9	60.7

кривая на рис. 3). Это свидетельствует о том, что значительная часть двойных связей молекулы ДВС в реакции не принимает участия.

В таблице приведены значения состава сополимеров, полученных сополимеризацией в 20- и 70%-ных растворах ДВС + ВП в ДМФА при различной концентрации ВП. При содержании ВП в исходной смеси менее 60 мол. % количество звеньев ВП в образующемся сополимере близко к содержанию ВП в исходной смеси с ДВС. В случае образования чередующихся сополимеров (концентрация ВП более 60 мол. %) содержание звеньев ВП в сополимере равно ~60 мол. % и остается постоянным при дальнейшем увеличении его содержания в исходной смеси.

Таким образом, в вязкой переохлажденной жидкости (растворах ДВС + ВП в ДМФА) образуются сополимеры, состав которых зависит от соотношения сомономеров в исходной смеси. При содержании ВП в исходной смеси менее 60 мол. % состав полученных сополимеров близок к исходному составу смеси мономеров. С ростом содержания ВП более 60 мол. % образуются чередующиеся сополимеры, выход которых уменьшается с увеличением содержания ВП и может быть определен, исходя из начального соотношения мономеров.

Авторы выражают благодарность Л.С. Кириюхиной за проведение элементного анализа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. С. 135.

2. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971.
3. Большаков А.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 12. С. 906.
4. Большаков А.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 10. С. 781.
5. Barkalov I.M., Bolshakov A.I., Mikhailov A.I. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 7. P. 773.
6. Большаков А.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 6. С. 1355.
7. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 245.
8. Большаков А.И., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 909.
9. Большаков А.И., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1828.
10. Большаков А.И., Кузина С.И., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1634.
11. Большаков А.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1820.

## Low-Temperature Radiation-Induced Copolymerization of N-Vinylpyrrolidone with Divinyl Sulfone

A. I. Bol'shakov and D. P. Kiryukhin

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—The low-temperature copolymerization of N-vinylpyrrolidone with divinyl sulfone was studied in vitrifying dimethylformamide solutions. It was shown that the copolymerization proceeds efficiently in a viscous supercooled liquid after devitrification of the system. The mechanism and conditions are determined for the formation of random and alternating copolymers.