

УДК 541.64:547.546

СИНТЕЗ ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ПРИСУТСТВИИ С-ФЕНИЛ-Н-*трет*-БУТИЛНИТРОНА¹

© 2006 г. Д. Ф. Гришин, Е. В. Колякина, В. В. Полянскова

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 17.03.2005 г.

Принята в печать 27.12.2005 г.

Изучена радикальная полимеризация N-винилпирролидона и его сополимеризация с метилметакрилатом в присутствии С-фенил-N-*трет*-бутилнитроном как регулятора роста полимерной цепи при 60°C. Показано, что указанная добавка позволяет проводить синтез поли-N-винилпирролидона и его сополимеров с метилметакрилатом без гель-эффекта и регулировать молекулярно-массовые характеристики гомо- и сополимеров.

Новые возможности практического использования радикального инициирования в синтетической химии полимеров связаны с применением нитроксильных радикалов в качестве регуляторов роста цепи [1]. Использование таких радикалов позволяет управлять ростом цепи, проводить процесс без автоускорения и получать (ко)полимеры определенного состава с узким молекулярно-массовым распределением, а также в ряде случаев осуществлять направленный дизайн макромолекул.

Среди регулирующих добавок этого типа особое место занимают высокомолекулярные нитроксильные спин-аддукты, образующиеся непосредственно в реакционной системе (*in situ*) в результате взаимодействия радикалов роста с нитрозосоединениями и нитронами [2–6]. Стабильные радикалы такого типа обеспечивают контролируемый синтез ПВХ, ПММА и ПС в интервале 50–120°C с относительно высокой скоростью [2–7].

В настоящей работе изучена гомополимеризация N-винилпирролидона (ВП) и его сополимеризация с ММА в присутствии С-фенил-N-*трет*-бу-

тилнитрона (ФБН) как одного из эффективных регуляторов роста цепи в условиях радикального инициирования [8].

Интерес к синтезу поли-N-винилпирролидона (ПВП) и его сополимеров с ММА обусловлен тем, что ВП проявляет высокую адсорбирующую способность и склонность к комплексообразованию. В связи с этим полимерные продукты на основе ВП обладают важными физиологическими свойствами и занимают исключительное место среди других высокомолекулярных соединений. Так, свойства ПВП аналогичны характеристикам природного кровяного альбумина, что позволяет использовать его в качестве основы плазмозаменяющих растворов. Не менее уникальные свойства имеют и сополимеры ВП с ММА, которые также широко применяются в медицине (например, в качестве перевязочных материалов). Следует отметить, что в медицинских целях используют ПВП и сополимеры на его основе со строго определенной относительно низкой ММ. В этой связи целенаправленное контролирование молекулярно-массовых характеристик ПВП и его сополимеров является важной практически значимой задачей [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФБН синтезировали по методике [11]. ДАК и растворители очищали по стандартным методи-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32668) и Гранта Президента РФ (грант МК-884.2004.3).

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

кам [12, 13]. ММА несколько раз промывали 5%-ным раствором щелочи до обесцвечивания мономера, а затем дистиллированной водой отмывали от остатков щелочи до нейтральной среды и сушили хлористым кальцием. N-Винилпирролидон соответствовал требованиям ТУ 6-09-2991-78; его первоначально сушили гидроксидом калия, затем гидридом кальция. Осущенные мономеры перегоняли при пониженном давлении; их физико-химические константы соответствуют литературным данным [14]. Для синтеза (ко)полимеров использовали исключительно свежеперегнанные мономеры. Образцы готовили следующим образом: мономер помещали в стеклянные ампулы, трижды дегазировали, перемораживая ампулы в жидком азоте, и проводили полимеризацию при остаточном давлении 1.3 Па. Контроль за процессом полимеризации осуществляли весовым, дилатометрическим [15] и термографическим методами [16].

Особенности сополимеризации ВП с MMA исследовали для эквимольного соотношения мономеров в исходной смеси (50 : 50). Значения относительной активности указанных мономеров соответственно равны $r_{\text{MMA}} = 4.7 \pm 0.5$ и $r_{\text{ВП}} = 0.005 \pm 0.05$ [17].

При построении кинетических кривых сополимеризации, по данным термографического метода [16], использовали мгновенные значения теплоты сополимеризации, рассчитанные на основании известных из литературы величин теплоты гомополимеризации ВП (64.3 ± 1.9 кДж/моль) [18] и MMA (55.6 ± 1.1 кДж/моль) [19], с учетом мгновенных составов сополимеров.

Характеристическую вязкость ПВП измеряли в воде, а сopolимеров ВП-ММА – в хлороформе при 25°C [20]. ММ для ПВП рассчитывали по уравнению $[\eta] = 3.1 \times 10^{-4} M_w^{0.61}$ [9]. M_n , M_w и ММР сopolимеров определяли методом ГПХ на установке с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5 , 3×10^4 , 10^4 , 10^3 и 250 \AA ("Waters", США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 ("Waters"). Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты. Пересчет средних ММ от калибровки по полистирольным образцам к исследуемым сopolимерам ВП-ММА проводили по стандартным формулам для ПММА [21].

Спектры ЭПР регистрировали на серийном радиоспектрометре АЭ-4700. Этalon для калибровки магнитного поля – ионы марганца в кристаллической решетке оксида магния [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами установлено, что ФБН как потенциальный источник стабильных нитроксильных радикалов способен эффективно контролировать кинетические параметры гомополимеризации ВП и его сополимеризации с MMA, инициированной ДАК при 60°C. В частности, методом термографического анализа показано, что введение в систему ФБН в количестве, соизмеримом с концентрацией инициатора, приводит к значительному снижению гель-эффекта (рис. 1) и скорости процесса в целом.

Торможение автоускорения полимеризации с увеличением концентрации ФБН наблюдается на дифференциальных кинетических кривых, полученных с помощью термографического метода (рис. 1) и отражающих общие закономерности гомо- и сополимеризации на глубоких степенях превращения, а также на интегральных кинетических кривых, полученных весовым методом (рис. 2). При сополимеризации ВП с MMA без добавок ФБН зависимость конверсии от времени имеет характерный для полимеризации с гель-эффектом S-образный вид, а в присутствии ФБН увеличение степени конверсии со временем происходит более равномерно, без резких скачков, связанных с автоускорением (рис. 2).

С целью дополнительной оценки кинетических параметров полимеризации на малых конверсиях был проведен анализ начальных участков кинетических кривых дилатометрическим методом. Установлено, что при введении ФБН значительно (на два порядка) уменьшается скорость гомополимеризации ВП по сравнению со скоростью на традиционном инициаторе без добавок (табл. 1, опыты 1, 2 и 3). Как следствие, повышается общая продолжительность процесса достижения предельных конверсий при полимеризации ВП. Кинетические данные, полученные из анализа начальных участков сополимеризации ВП с MMA, свидетельствуют о том, что при введении в полимеризационную систему разного количества ФБН скорость практически не изменяется по сравнению со скоростью сополимеризации, ини-

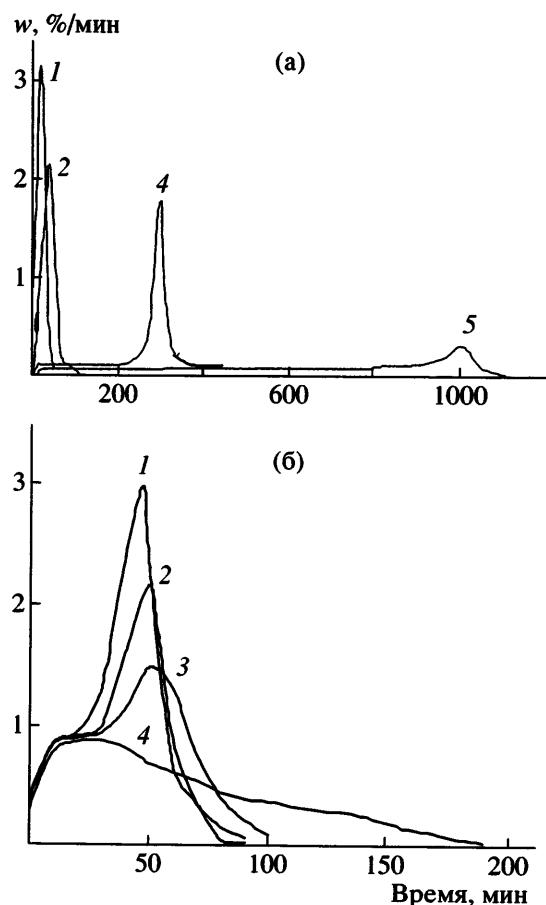


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые гомополимеризации ВП (а) и его сополимеризации с ММА (б) в присутствии ФБН при 60°C. Инициатор – 0.8 мол. % ДАК; [ФБН] = 0 (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.10 (4) и 0.20 мол. % (5).

цированной только ДАК (табл. 1, опыты 4–6). Ранее было показано [2], что ФБН практически не влияет на начальную скорость гомополимеризации ММА. Столь существенное различие во влиянии ФБН на гомополимеризацию ВП и его сополимеризацию с ММА может быть обусловлено значительной разницей в активности мономеров [17], а также различной акцептирующей способностью ФБН по отношению к образующимся вторичным (концевое звено ВП) и третичным (на конце звено ММА) радикалам роста [23]. Поскольку, как отмечено выше [17], величины относительной активности данных мономеров отличаются на порядок, на первом этапе сополимеризации образуются макрорадикалы, обогащенные более активным мономером (ММА). Соответственно, как и в случае гомополимеризации

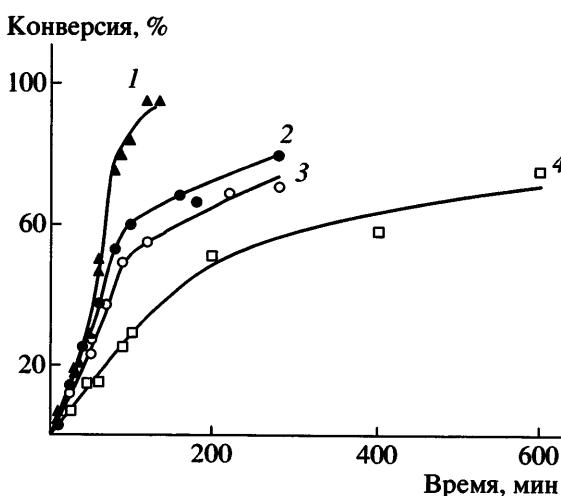


Рис. 2. Интегральные кривые сополимеризации ВП с ММА по данным весового метода. Инициатор – 0.8 мол. % ДАК, $T = 60^\circ\text{C}$, [ФБН] = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3) и 1.0 мол. % (4).

ММА, введение в систему ФБН сильно не влияет на начальную скорость сополимеризации.

Нами установлено, что ФБН как потенциальный источник стабильных радикалов способен эффективно регулировать не только кинетические параметры полимеризации ВП и сополимеризации с ММА, но также и молекулярно-массовые характеристики (ко)полимеров.

Известно, что особенность радикальной полимеризации ВП – высокая активность мономера в реакции передачи цепи [24]. Следствием этого является слабая зависимость ММ полимера от конверсии вплоть до глубоких степеней превращения, наблюдаемая при обычном инициировании. Для ПВП, синтезированного с добавкой ФБН, происходит рост ММ с конверсией (рис. 3а). Кроме того, добавки нитрона существенно влияют на молекулярно-массовые характеристики ПВП. В данном случае образуются более низкомолекулярные полимеры ($M \sim (1-6) \times 10^4$), чем в случае обычной (неконтролируемой) радикальной полимеризации ($M \sim (15-20) \times 10^4$). Полимерные образцы именно такой ММ востребованы медицинской промышленностью [9].

Установлено, что в отличие от сополимеров, полученных в условиях обычной неконтролируемой радикальной полимеризации (без регулирующей добавки), для которых зависимость ММ от конверсии характеризуется четко выраженным скачком, соответствующим повышению характе-

Таблица 1. Начальная скорость полимеризации ВП и его сополимеризации с ММА в присутствии ФБН при 60°C (инициатор – 0.8 мол. % ДАК)

Опыт, №	Мономер	Мольное соотношение концентраций ДАК:ФБН	Период индукции, мин	$w_0 \times 10^4$, моль/лс
1	ВП	1 : 0	–	28.00
2		1 : 0.063	–	1.00
3		1 : 0.250	~25	0.22
4	ВП–ММА	1 : 0	–	11.00
5		1 : 0.125	–	10.00
6		1 : 0.250	–	9.90

ристической вязкости в момент гель-эффекта, ведение в полимеризующуюся систему ФБН приводит к линейному росту характеристической вязкости сополимера ВП–ММА с увеличением степени конверсии (рис. 3б). В случае сополимеров ВП и ММА, синтезируемых в присутствии достаточно большого количества ФБН (1.0 мол. %), характеристическая вязкость практически не меняется с конверсией и остается постоянной на протяжении всего процесса (рис. 3б, кривая 3).

Тот факт, что при сополимеризации ВП с ММА приведенные линейные зависимости исходят не из нуля, свидетельствует об отклонениях исследуемого процесса от условий классической полимеризации по механизму обратимого ингибирования, наблюдаемого в присутствии низкомолекулярных нитроксильных, например, 2,2,6,6-тетраметилпиридиноксила [8]. Это может быть обусловлено рядом причин и в первую очередь

образованием “мертвого” полимера в результате параллельно протекающего в системе процесса роста цепи по обычному радикальному механизму с участием ДАК как инициатора. Следует также отметить, что в данном случае нитроксильные радикалы (регуляторы роста цепи) образуются непосредственно в ходе полимеризации (*in situ*) в результате взаимодействия ФБН с радикалами роста (уравнение (1)) и тем самым изначально содержат в своем составе высокомолекулярный “хвост”, т.е. фактически являются макромолекулярными структурами. Указанные особенности могут существенно влиять на молекулярно-массовые характеристики образующихся сополимеров и, в частности, на их зависимость от конверсии.

По данным ГПХ сополимеров установлено, что кривые ММР образцов, синтезируемых в присутствии ФБН, являются унимодальными, и с увеличением продолжительности полимеризации максимумы кривых ММР последовательно сдвигаются в область более высоких ММ. Полученные данные указывают на то, что сополимеризация сопровождается непрерывным повышением M_n сополимера с увеличением степени превращения мономера. Коэффициенты полидисперсности сополимеров несколько возрастают с повышением степени конверсии, но при этом остаются значительно меньше коэффициентов полидисперсности сополимеров, синтезируемых с ДАК без добавок ФБН (табл. 2).

Методом ЭПР в исследуемых системах зафиксированы пространственно-затрудненные стабильные нитроксильные спин-аддукты (рис. 4), образующиеся непосредственно в процессе поли-

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров ВП–ММА, синтезируемых при 60°C и 0.8 мол. % ДАК

Опыт, №	[ФБН], мол. %	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	–	95	66	237	3.6
2	0.1	3	134	236	1.8
3	0.1	25	148	252	1.7
4	0.1	80	193	353	1.8
5	0.2	3	92	168	1.8
6	0.2	74	149	301	2.0
7	1.0	7	70	119	1.7
8	1.0	75	72	145	2.0

Примечание. ММ сополимеров рассчитаны с использованием констант K и α для ПММА.

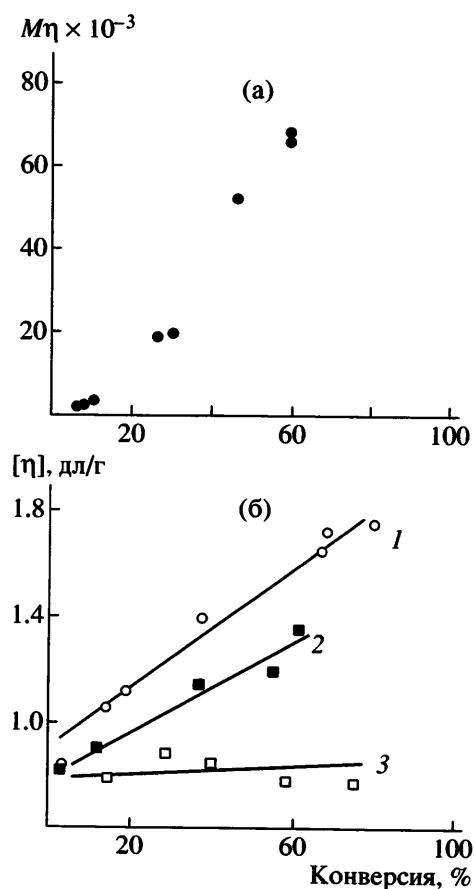
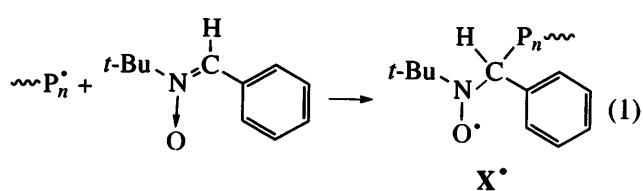


Рис. 3. Зависимость средневязкостной молекулярной массы ПВП (а) и характеристической вязкости сополимеров ВП–ММА (б) от конверсии. Инициатор – 0.8 мол. % ДАК, $T = 60^\circ\text{C}$; а: $[FBN] = 0.2$ мол. %, б: $[FBN] = 0.1$ (1), 0.2 (2) и 1.0 мол. % (3).

меризации за счет взаимодействия спиновой ловушки с полимерным радикалом ($\sim P_n^*$):



Поскольку спектры ЭПР спин-аддуктов ФБН мало информативны [23], с целью однозначной идентификации образующихся в системе короткоживущих радикалов в случае гомополимеризации ВП нами была использована другая спиновая ловушка – 2-метил-2-нитрозопропан (МНП). В данном случае в спектре ЭПР зафиксированного спин-аддукта (Y^*) четко просматривается рас-

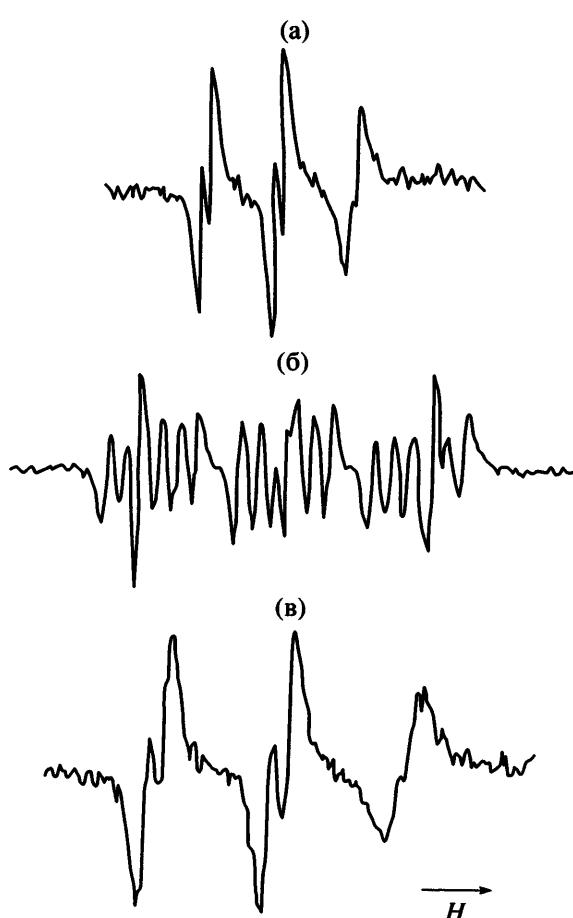
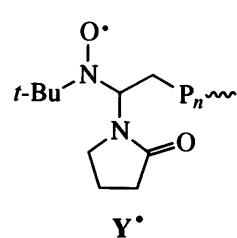


Рис. 4. ЭПР-спектры, наблюдавшиеся при гомополимеризации ВП (а, б) и его сополимеризации с ММА (в) в присутствии ФБН (а, в) и МНП (б). Инициатор ДАК (а, в) и дицетилпероксидкарбонат (б). Константы расщепления в нитроксильном спин-аддукте: а – $a_N = 14.5$, $a_H = 2.1$ Гц; б – $a_{N1} = 13.9$, $a_{N2} = 3.6$, $a_H = 1.8$ Гц; в – $a_N = 14.5$, $a_H = 2.5$ Гц.

щепление на атоме азота N-винилпирролидона (рис. 4б):

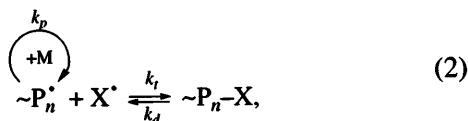


На основании полученных результатов, логично допустить, что, как и в случае других виниловых мономеров [2–6], понижение гель-эффекта обусловлено именно образованием в системе стабильных нитроксильных радикалов X^* (уравне-

ние (1)) и их непосредственным участием в различных реакциях с макрорадикалами.

Исходя из анализа реакционной способности радикалов [25], следует, что спин-аддукты X^\cdot способны взаимодействовать с растущими радикалами по двум направлениям: рекомбинации и диспропорционированию.

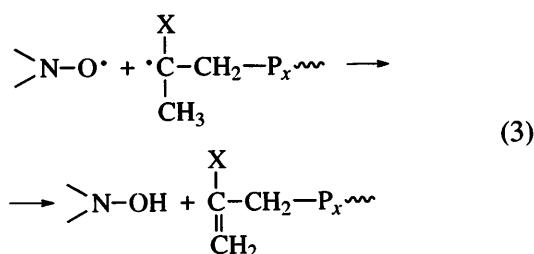
В результате первой реакции возможно образование лабильных концевых групп по схеме



где k_r , k_d и k_p – соответственно константа скорости рекомбинации нитроксильного радикала X^\cdot и макрорадикалов $\sim P_n^\cdot$; константа скорости диссоциации аддуктов $\sim P_n-X$ и константа скорости роста цепи.

Реинициирование в результате равновесной реакции (2) приводит к осуществлению механизма обратимого ингибиования. При этом рост цепи происходит за счет последовательного внедрения мономера по лабильной связи $[\sim P_n-X]$. В пользу возможности осуществления процесса реинициирования (уравнение (2)) также свидетельствуют данные о синтезе на указанных системах блок-сополимеров ВП с некоторыми виниловыми мономерами [26].

В результате протекания реакции диспропорционирования (уравнение (3)) также возможно регулирование кинетических параметров сополимеризации, однако в данном случае в системе образуется “мертвый” полимер, в результате чего наблюдаются соответствующие отклонения от идеального псевдоживого механизма полимеризации и, как следствие, рост коэффициентов полидисперсности:



(Х – функциональная группа).

Таким образом, в результате проведенных исследований нами установлено, что ФБН как потенциальный источник стабильных радикалов принимает непосредственное участие в стадии роста при гомо- и сополимеризации N-винилпирролидона, оказывая активное влияние как на начальную скорость, так и на общий характер кинетики процессов, уменьшая скорость на стадии автускорения. При этом добавки ФБН регулируют молекулярно-массовые характеристики макромолекул и дают возможность синтезировать в мягком температурном режиме (60°C) низкомолекулярные полимеры, наиболее широко используемые в медицинской промышленности.

В заключение авторы выражают благодарность М.Б. Лачинову за обсуждение представленных в статье результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rizzardo E., Solomon D., Cacioli P. Eur. pat. 135280 // Chem. Abstrs. 1985. V. 102. P. 221335.
2. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
3. Grishin D.F., Semyon'ycheva L.L., Kolyakina E.V. // Mendeleev Commun. 1999. № 6. P. 250.
4. Catala J.-M., Jausset S., Lamps J.-P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8654.
5. Павловская М.В., Колякина Е.В., Полянскова В.В., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 11. С. 1905.
6. Detrembleur C., Sciannomea V., Koulic C., Claes M., Hoebelke M., Jerome R. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 19. P. 7214.
7. Заремский М.Ю., Орлова А.П., Гарина Е.С., Оленин А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 871.
8. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
9. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
10. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
11. Emmons W.D. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 79. № 5. P. 6522.
12. Синтезы органических препаратов / Под ред. Казанского Б.А. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. Т. 4. С. 245.

13. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
14. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 932.
15. Емельянов Д.Н., Панова Г.Д., Рябов А.В. Практикум по методам исследования высокомолекулярных соединений. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1963.
16. Арулин В.И., Ефимов Л.И. // Тр. по химии и химической технологии. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1970. Вып. 2. С. 74.
17. Bork J.F., Coleman L.E. // J. Polym. Sci. 1960. V. 43. P. 418.
18. Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 800.
19. Смирнова Н.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. Н. Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2002.
20. Рафиков С.Р., Павлов С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963.
21. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
22. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
23. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984.
24. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. М.: Госхимиздат, 1966.
25. Розанцев Э.Г., Шолле В.Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979.
26. Колякина Е.В., Полянская В.В., Гришин И.Д. // Тез. докл. конф. "Современные проблемы науки о полимерах". СПб.: ИВС РАН, 2005. С. 25.

Synthesis of Poly(N-vinylpyrrolidone) and N-Vinylpyrrolidone–Methyl Methacrylate Copolymers in the Presence of C-phenyl-N-*tert*-butylnitrone

D. F. Grishin, E. V. Kolyakina, and V. V. Polyanskova

*Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

Abstract—The free-radical polymerization of N-vinylpyrrolidone and its copolymerization with methyl methacrylate have been studied at 60°C in the presence of C-phenyl-N-*tert*-butylnitrone as a chain-growth regulator. It has been shown that the above additive makes it possible to synthesize poly(N-vinylpyrrolidone) and its copolymers without any gel effect and to control molecular-mass characteristics of homo- and (co)polymers.