

УДК 541.64:532.73

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ В СТЕКЛЮЩИХСЯ РАСТВОРАХ¹

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

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

Поступила в редакцию 19.10.2005 г.
Принята в печать 04.04.2006 г.

Исследована сополимеризация N-винилпирролидона с акриловыми мономерами (акриловая кислота, акриламид, метилакрилат) при низких температурах в стеклющихся растворах в этаноле и в ДМФА. Образование сополимеров происходит после перехода предварительно γ -облученных при 77 К образцов из твердого стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость. Найдены условия, позволяющие получать чередующиеся и статистические блок-сополимеры, состав которых определяется относительной подвижностью и исходным соотношением сомономеров в растворе.

Низкотемпературная полимеризация и сополимеризация акриловых и других мономеров в стеклющихся растворах исследована в работах [1–8]. Установлено, что при нагревании предварительно γ -облученных (77 К) растворов мономеров после перехода из твердого стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость происходит инициирование полимеризации и затем с повышением температуры наблюдается дальнейший рост полимерных цепей. Стадии формирования активных центров (радикалов R_o), инициирования полимеризации ($R_o + M \rightarrow R_p$), роста ($R_p + M \rightarrow R_p$) и обрыва ($R_p + R_p \rightarrow \Pi$) полимерных цепей при непрерывном нагревании разделены по температуре. Образование полимера происходит при безобрывном росте макрорадикалов в режиме “живой” полимеризации. В таких условиях состав сополимера не зависит от глубины превращения и определяется составом исходной смеси и относительной подвижностью сомономеров [8].

Ранее [9] была изучена сополимеризация N-винилпирролидона (ВП) с дивинилсульфоном (ДВС) в стеклющихся растворах в ДМФА. Проведенные исследования позволили установить ме-

ханизм образования сополимера. Оказалось, что состав сополимера зависит от относительной концентрации сомономеров. В зависимости от содержания ВП в исходном растворе можно получать чередующиеся или блок-сополимеры. Наличие двух связей C=C в молекуле ДВС приводит в ходе полимеризации к образованию пространственно сетчатых структур [9]. Цель настоящей работы – исследование сополимеризации ВП с монофункциональными акриловыми мономерами (акриловая кислота (АК), акриламид, метилакрилат (МА)) в стеклющихся при низких температурах растворах в этаноле и в ДМФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры (ВП, АК и МА) очищали перегонкой под вакуумом с отбором фракций, соответствующих температурам кипения чистых веществ. Акриламид перекристаллизовывали из ацетона. Этанол, ДМФА специальной очистке не подвергали. Исследуемые системы освобождали от кислорода на вакуумной установке и запаивали под вакуумом ($p \approx 10^{-3}$ мм рт. ст.) в стеклянные калориметрические кюветы. Образцы облучали γ -лучами радиоактивного ^{60}Co на установке “Гамматок-100” при 77 К. Полимеризацию исследовали калориметрическим методом [10]. Облученные образцы помещали в калориметрический блок, охлажденный до 77 К, и проводили медленное разогревание калориметра (скорость нагре-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Московской обл. (код проекта 04-03-97237 р2004 науч_гра_а).

E-mail: kir@icp.ac.ru (Киюхин Дмитрий Павлович).

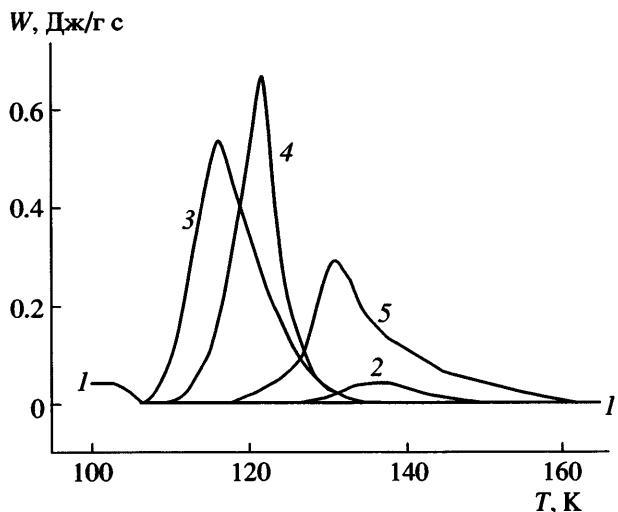


Рис. 1. Калориметрические кривые нагревания необлученных (1) и γ -облученных растворов ВП (2) и его смесей с МА (3), АК (4) и акриламидом (5) в этаноле. Общая концентрация сомономеров в растворе 17 (3), 10 (4) и 20 мас. % (5). Относительное содержание ВП в смеси сомономеров 50 (3, 4) и 20 мол. % (5); доза облучения 20 (2–4) и 2 кГр (5).

вания ~ 0.35 град/мин). Выход полимера определяли гравиметрическим методом после удаления непрореагировавших мономеров под вакуумом. В экспериментах с акриламидом непрореагировавший мономер удаляли растворением в этаноле, а затем образец высушивали до постоянной массы. Состав полученных продуктов находили методом элементного анализа по содержанию азота в сополимере.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены калориметрические кривые нагревания необлученных и γ -облученных растворов ВП и его смесей с АК, МА и акриламидом в этаноле с различными соотношениями сомономеров и их концентрацией в растворе. При охлаждении до 77 К эти растворы полностью переходят в стеклообразное состояние, и на калориметрических кривых нагревания в интервале 100–105 К наблюдается “ступенька” перехода из твердого стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость. Далее с повышением температуры до 200 К калориметр не фиксирует каких-либо изменений, связанных с наличием или образованием кристаллической фазы (рис. 1, кривая 1). При нагревании предварительно γ -облученных (77 К) образцов после их расстекловы-

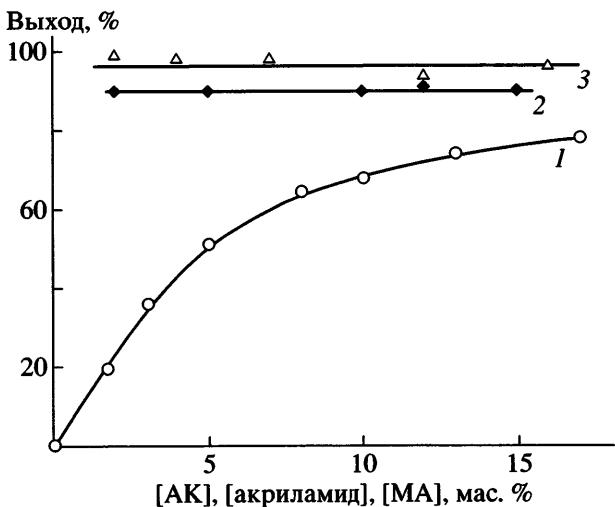


Рис. 2. Зависимость выхода полимеров для АК (1), акриламида (2) и МА (3) от их исходной концентрации в растворе в этаноле. Доза облучения 20 кГр.

вания калориметр регистрирует тепловыделение, связанное с образованием сополимеров ВП с МА (кривая 3), АК (кривая 4) и акриламидом (кривая 5). Следовательно, в области 100–160 К, когда исследуемые системы находятся в состоянии вязкой переохлажденной жидкости, протекает сополимеризация ВП с акриловыми мономерами.

Следует отметить, что гомополимеризация исследуемых акриловых мономеров (АК, МА, акриламид) при нагревании предварительно γ -облученных стеклообразных растворов этих мономеров в этаноле также происходит после расстекловывания систем в том же температурном интервале [2]. На рис. 2 приведены зависимости выхода полимеров для АК (кривая 1), акриламида (кривая 2) и МА (кривая 3) от их исходной концентрации. Видно, что для дозы предварительного облучения 20 кГр выход полимера для МА и акриламида остается постоянным при изменении концентрации мономера от 2 до 30 мас. % и составляет 90–97%. В случае АК выход полимера монотонно возрастает с увеличением содержания АК и достигает значения $\sim 80\%$ при концентрации мономера $\sim 16\%$.

Напротив, гомополимеризация ВП в этих условиях протекает не эффективно. На калориметрических кривых нагревания предварительно γ -облученных стеклообразных растворов ВП в этаноле наблюдается незначительное тепловы-

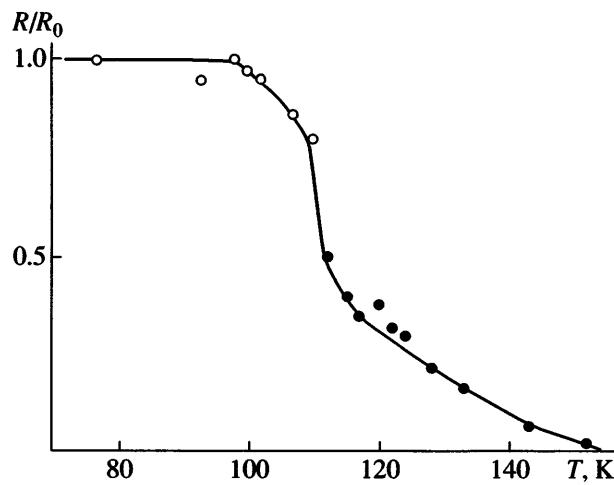


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации радикалов от температуры при полимеризации 20%-ного раствора ВП в этаноле. Темные точки соответствуют концентрации зародившихся полимерных цепей R_p ($R_o = 2 \times 10^{18} \text{ г}^{-1}$). Доза облучения 20 кГр.

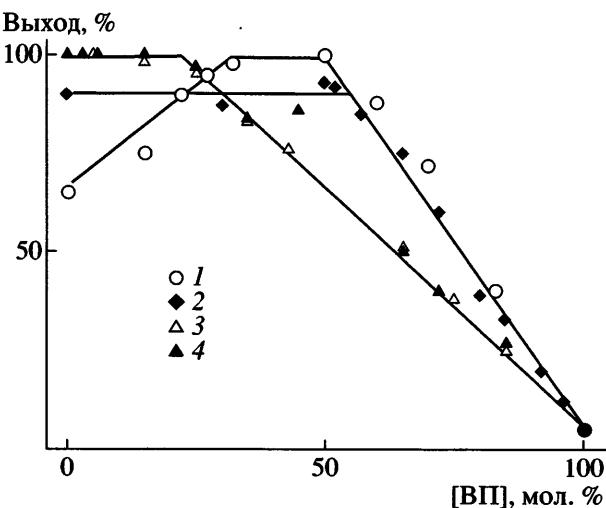


Рис. 4. Зависимость выхода сополимеров в растворах ВП с АК (1), акриламидом (2) и МА (3, 4) в этаноле от относительного содержания ВП в смеси сомономеров. Общая концентрация мономеров в растворе 10 (1, 4), 17 (3), 20 мас. % (2); доза облучения 20 (1, 3, 4) и 2 кГр (2).

деление, связанное с полимеризацией этого мономера (рис. 1, кривая 2). Выход полимера при дозе облучения 20 кГр составляет ~5%. Из сравнения калориметрической кривой (рис. 1, кривая 2) и кинетики гибели радикалов (рис. 3) видно, что низкая химическая активность ВП в реакции образования гомополимера не связана со стадией инициирования. Радикалы, стабилизированные при 77 К (светлые точки на рис. 3) в области расстекловывания, как и для акриловых и других мономеров [1–5], быстро присоединяют молекулы мономера ($R_o + M \rightarrow R_p^{\text{VPI}}$), образуя активные центры полимеризации ($R_p^{\text{VPI}} \approx 0.5R_o$). Переход R_o в R_p^{VPI} фиксируется по изменению вида спектров ЭПР. При $T > 105$ К в системе регистрируются лишь радикалы растущей полимерной цепи (R_p^{VPI}). Подробная расшифровка спектров ЭПР таких макрорадикалов приведена в работах [11, 12]. Зародившиеся активные центры (на рис. 3 обозначены темными точками) при дальнейшем нагревании не эффективно присоединяют молекулы своего мономера, калориметр фиксирует лишь небольшое тепловыделение, соответствующее образованию ~5% полимера (рис. 1, кривая 2). Концентрация R_p^{VPI} медленно понижается с повышением температуры, радикалы сохраняются в

системе до 150 К. Таким образом, неспособность к гомополимеризации ВП в данных условиях следует связывать с малой активностью макрорадикалов R_p^{VPI} в реакции присоединения своего мономера. В этом заключается отличие полимеризации ВП в переохлажденной жидкости при 100–160 К от полимеризации в обычных условиях с использованием вещественных инициаторов, когда константа роста полимерных цепей ВП имеет тот же порядок, что и константы роста для акриловых мономеров [13].

При сополимеризации ВП с АК в связи с малой активностью ВП, казалось бы, добавление ВП в раствор должно приводить к снижению скорости полимеризации и уменьшению выхода сополимера. Однако эксперимент показывает, что добавление ВП к раствору АК, напротив, способствует увеличению скорости процесса и выхода сополимера. На рис. 4 представлена зависимость выхода сополимера для различных исходных соотношений ВП с АК при общей концентрации сомономеров в этаноле 10 мас. % и дозе облучения 20 кГр (кривая 1). Выход гомополимера АК при указанных параметрах проведения процесса составляет 65%. При добавлении ВП к раствору АК в этаноле выход сополимера возрастает с повышением его концентрации и достигает ~100% при содержании ВП 30 мол. %. Образование комплек-

са ВП–АК состава 1:1 [14] и в связи с этим снижение барьеров межмолекулярных взаимодействий [15] вызывает, по-видимому, увеличение выхода полимера.

Выход сополимера составляет ~100% в интервале относительной концентрации ВП 30–50 мол. %. При содержании ВП более 50 мол. % выход продукта уменьшается до значения ~5%, соответствующего гомополимеризации ВП (рис. 4, кривая 1).

Образование сополимеров ВП с акриламидом и МА протекает не менее эффективно, чем гомополимеризация последних. Выход сополимера составляет 90–100% при относительном содержании ВП менее 50 мол. % для сополимеризации с акриламидом (рис. 4, кривая 2) и менее 20 мол. % для сополимеризации с МА (рис. 4, кривые 3, 4). С ростом относительной концентрации ВП (>20 мол. % для смеси с МА и >50 мол. % для смеси с акриламидом) наблюдается практически линейное уменьшение выхода продукта до значения ~5%, характерного для гомополимеризации ВП.

Далее была исследована полимеризация акриловых мономеров и их сополимеризация с ВП в растворах в ДМФА, расстекловывающихся при более высокой температуре ($T_c \sim 135$ К). Полимеризация и сополимеризация при нагревании предварительно γ -облученных растворов указанных мономеров в ДМФА, как и в растворах этанола, протекает при температуре выше T_c и не осложняется процессами, связанными с выделением компонентов в собственную фазу.

На рис. 5 показана зависимость выхода полимера от относительной концентрации ВП в смеси с акриловыми мономерами при общей концентрации сомономеров в растворе ДМФА 20 мас. % и дозе предварительного облучения 2 кГр. При этом гомополимеризация АК, акриламида и МА в растворе ДМФА, как и в растворе этанола, протекает весьма эффективно, а гомополимеризация ВП сильно подавлена. Выход гомополимеров для акриламида, АА и МА составляет ~90–97%, а для ВП всего 3%. Однако добавление ВП в растворы этих мономеров в ДМФА не приводит к уменьшению скорости сополимеризации. Выход сополимера остается постоянным при относительной концентрации ВП до 50 мол. % в смеси с АК и акриламидом (рис. 5, кривые 1, 2) и до 20 мол. % в смеси с МА (рис. 5, кривая 3). Следовательно, при увеличении относительной концентрации ВП в

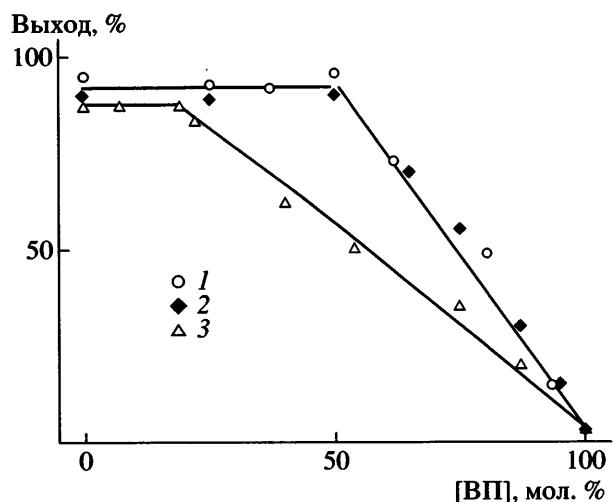


Рис. 5. Зависимость выхода сополимеров в растворах ВП с АК (1), акриламидом (2) и МА (3) в ДМФА от относительного содержания ВП в смеси сомономеров. Доза облучения 2 кГр. Общая концентрация мономеров в растворе 20 мас. %.

смеси с мономерами (до 50 мол. % для АК и МА и до 20 мол. % для акриламида) подавления роста полимерных цепей не происходит.

Повышение температуры полимеризации в растворе ДМФА (~30 К) по сравнению с растворами этанола существенно не изменяет полимеризационную способность ВП. Как и в растворе в этаноле, конверсия мономера не превышает 3–5%; это может быть связано с низкой активностью радикалов с концевым фрагментом ВП (R_p^{VPI}). Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что акрилатные радикалы (R_p^A) при осуществлении сополимеризации в растворах в ДМФА (как и в этаноле) легко присоединяют не только молекулы своего мономера, но и не менее активно молекулы ВП ($R_p^A + VPI \rightarrow R_p^{VPI}$). Образовавшийся R_p^{VPI} не присоединяет молекулы ВП, но активно присоединяет молекулы акрилатов. Следовательно, ВП может присоединяться к растущему макрорадикалу в основном единичными звеньями, и полимерная молекула не должна содержать блоков из ВП. Рост полимерных цепей будет продолжаться до полного расходования акрилатов, после чего процесс роста полимерных цепей прекращается.

Образование статистических сополимеров, когда их состав соответствовал составу исходной смеси, наблюдали для сополимеризации АК с акриламидом в стеклющихся растворах в этаноле [8]. В вязкой переохлажденной жидкости время взаимного контакта реагирующих частиц много больше, чем в газовой и жидкой фазах, а частота присоединения мономера к активному центру растущей полимерной цепи близка к частоте трансляционных перемещений. В этих условиях состав образующихся сополимеров определяется не взаимной реакционной способностью сомономеров, а их исходной концентрацией. Следует отметить, что полимеризация АК и акриламида в стеклющихся растворах в этаноле протекает весьма эффективно. В случае сополимеризации акрилатов с ВП способность к полимеризации в условиях переохлажденной жидкости одного из сомономеров, а именно ВП, весьма низкая. Тогда при одинаковой диффузионной подвижности сомономеров будет происходить остановка роста полимерных цепей, когда концентрация ВП превышает 50 мол. %. Избыточное количество малоактивного мономера (ВП) будет оставаться незаполимеризованным, поэтому выход сополимера с повышением его концентрации уменьшается. Такая картина наблюдается при сополимеризации ВП с АК и акриламидом в растворах в этаноле и в ДМФА (рис. 4 и 5, кривые 1, 2).

Из изложенного выше следует, что при концентрации ВП менее 50 мол. % состав сополимера будет соответствовать составу исходной смеси сомономеров и состоять из блоков – ВП–(АК)_n– или – ВП–(акриламид)_n–. При этом с увеличением содержания ВП в исходной смеси значение *n* будет уменьшаться и при концентрации ВП 50 мол. % достигнет значения *n* = 1, т.е. образуется чередующийся сополимер состава 1:1. При дальнейшем повышении концентрации ВП (более 50 мол. %) будет также образовываться чередующийся сополимер, однако с меньшим выходом и более низкой ММ, поскольку длина полимерной цепи будет определяться относительной концентрацией малоактивного ВП в смеси сомономеров.

Несколько иная картина наблюдается при сополимеризации ВП с МА в растворах в этаноле и в ДМФА. Уменьшение выхода сополимера начинается уже при содержании ВП в смеси сомономеров более 20 мол. % (рис. 4, кривые 3 и 4, рис. 5, кривая 3). Данный факт свидетельствует о том,

что диффузионная подвижность МА в растворах в этаноле и в ДМФА выше, чем ВП, поэтому при сополимеризации молекулы МА быстрее присоединяются к активному центру макрорадикала и, следовательно, эффективнее расходуются в реакции образования сополимера. Прекращение роста полимерной цепи в данном случае будет зависеть не только от концентрации малоактивного сомономера (ВП), но и от относительной подвижности сомономеров в растворе. Действительно, ранее [8] при исследовании сополимеризации МА с акриламидом в стеклющихся растворах в этаноле показано, что диффузионная подвижность молекул МА в указанной системе выше, чем подвижность молекул акриламида, и это приводит к большему содержанию МА в образующемся сополимере, чем в исходной смеси. Однако состав сополимера остается постоянным по ходу процесса практически до полного расходования мономеров в реакции.

При концентрации ВП менее 20 мол. % в системе ВП–МА, когда выход сополимера ~100% (рис. 4, кривые 3 и 4; рис. 5, кривая 3), образуется сополимер состава – ВП–(МА)_n–, где значение *n* зависит от концентрации и относительной подвижности сомономеров в растворах. Увеличение исходной концентрации ВП (более 20 мол. %) приводит к уменьшению выхода сополимера. При этом образуется статистический сополимер состава МА:ВП = 4:1. Большее содержание МА в сополимере по сравнению с АК и акриламидом, как уже было отмечено, связано с более высокой диффузионной подвижностью МА относительно ВП в растворах в этаноле и в ДМФА.

Выход сополимера Γ при сополимеризации с АК и акриламидом (для относительной концентрации ВП более 50 мол. %) и с МА (для относительной концентрации ВП более 20 мол. %) в растворах в этаноле и в ДМФА можно оценить, зная исходную концентрацию сомономеров, по выражению

$$\Gamma = \Gamma_0(N_1M_1 + \alpha N_1M_2)/(N_1M_1 + N_2M_2), \quad (1)$$

где Γ_0 – максимальное значение выхода сополимера, N_1 и N_2 , M_1 и M_2 – число молей и молекулярная масса АК (акриламида, МА) и ВП соответственно. Коэффициент α учитывает относительную диффузионную подвижность сомономеров в растворах. Экспериментальные данные по умень-

шению выхода сополимеров хорошо описываются уравнением (1) при значении $\alpha = 1.0$ для сополимеризации ВП с АК и акриламидом, $\alpha = 0.25$ для сополимеризации ВП с МА (рис. 4 и 5: точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчет по формуле (1)). Это свидетельствует о том, что в вязкой переохлажденной жидкости относительная диффузионная подвижность ВП, АК и акриламида в растворах в этаноле и в ДМФА практически одинакова, а при сополимеризации с МА относительная диффузионная подвижность МА в ~4 раза выше, чем ВП.

Приведенный механизм образования сополимеров подтверждается данными по составу полученных сополимеров (таблица). Действительно, для концентрации ВП менее 50 мол. % при сополимеризации с АК и менее 20 мол. % при сополимеризации с МА состав полученных сополимеров близок к составу исходной смеси. Для концентрации ВП более 50 мол. % (в смеси с АК) и более 20 мол. % (в смеси с МА), когда наблюдается практически линейное уменьшение выхода сополимера с увеличением содержания ВП в исходной смеси, состав сополимеров почти не меняется. При этом в случае сополимеризации ВП с АК состав сополимера близок к соотношению 1:1, а в случае сополимеризации с МА в полученном сополимере на одну молекулу ВП приходится примерно четыре молекулы МА.

Была исследована сополимеризация ВП с метакриловыми мономерами (метакриловая кислота, метилметакрилат, метакриламид) в стеклющихся растворах этанола и ДМФА. Из-за низкой активности метакрилатных активных центров в реакции роста полимерных цепей вследствие стерического экранирования неспаренного электрона группой CH_3 в α -положении к двойной связи мономера [4] сополимеризация ВП с метакрилатами в условиях вязкой переохлажденной жидкости практически не протекает.

Таким образом, из экспериментальных данных следует, что проведение сополимеризации ВП с акрилатами в стеклющихся при низких температурах в растворах в этаноле и в ДМФА позволяет получать чередующиеся и блок-сополимеры, состав которых определяется относительной подвижностью сомономеров в вязкой переохлажденной жидкости и исходным соотношением сомономеров. На основании

Содержание звеньев ВП в сополимерах, полученных при сополимеризации 20 мас. % растворов ВП + АК и ВП + МА в ДМФА для различных исходных соотношений сомономеров

Сомономеры	Концентрация ВП в исходной смеси сомономеров, мол. %	Выход, %	Содержание звеньев ВП в сополимере, мол. %
ВП + АК	25.0	93.0	23.8
	37.0	94.0	30.6
	62.8	73.0	53.4
	79.8	39.6	55.5
ВП + МА	7.0	87.0	7.2
	21.9	85.0	21.4
	38.6	52.8	20.1
	52.6	45	18.6
	76.9	37	27.4

полученных данных найдены условия синтеза таких сополимеров.

Авторы выражают благодарность Л.С. Кирюхиной за проведение элементного анализа полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большаков А.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 2. С. 379.
2. Большаков А.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 10. С. 781.
3. Васильева И.В., Большаков А.И., Смирнова В.К., Иванов В.С., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2186.
4. Barkalov I.M., Bolshakov A.I., Mikhaylov A.I. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 7. P. 773.
5. Большаков А.И., Гордон Д.А., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 943.
6. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // Int. Rev. Phys. Chim. 1992. V. 11. № 2. P. 263.
7. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 245.
8. Большаков А.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 6. С. 1355.
9. Большаков А.И., Кирюхин Д.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 3. С. 540.

10. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // Int. Rev. Phys. Chim. 1994. V. 13. № 2. P. 337.
11. Бутягин П.Ю., Дубинская А.М., Радциг В.А. // Успехи химии. 1968. Т. 38. № 6. С. 593.
12. Большаков А.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Теоретическая и экспериментальная химия. 1973. Т. 9. № 6. С. 831.
13. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
14. Усманов А.Х., Тураев А.С., Наджимутдинов Ш., Усманов Х.У. // Узб. хим. журн. 1975. № 4. С. 36.
15. Большаков А.И., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1828.

Copolymerization of N-Vinylpyrrolidone with Acrylic Monomers in Vitrifying Solutions

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
e-mail: kir@icp.ac.ru*

Abstract—The low-temperature copolymerization of N-vinylpyrrolidone with acrylic monomers (acrylic acid, acrylamide, and methyl acrylate) in vitrifying solutions in ethanol and DMF has been studied. It has been shown that the copolymerization proceeds after transition of preliminarily γ -irradiated at 77 K samples from the solid glassy state to the supercooled liquid. Experimental conditions that ensure formation of alternating and random block copolymers have been established. The composition of copolymers is determined by the relative mobility and initial ratio of comonomers in solution.