

УДК 541(64+575):542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В УСЛОВИЯХ ВТОРИЧНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ

© 2007 г. В. О. Кудышкин*, С. Ш. Рашидова*, А. В. Сурдина**,
М. Ю. Заремский**, В. Б. Голубев**

*Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан
700128 Ташкент, ул. А. Кадыри, 76

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы
Поступила в редакцию 28.03.2007 г.
Принята в печать 18.05.2007 г.

Исследована полимеризация N-винилпирролидона в присутствии стабильного радикала – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида. Показано, что при 120°C полимеризация протекает по механизму необратимого ингибиования, а при 60°C в системе в постиндукционный период имеет место вторичное ингибиование, которое может быть использовано для регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров.

Слабое ингибиование применяют в радикальной полимеризации для регулирования ММ и давления гель-эффекта. Одним из примеров таких реакций является вторичное ингибиование, которое проявляется в постиндукционный период полимеризации, ингибиованной стабильными нитроксильными радикалами [1–4]. Ранее была показана возможность синтеза поливинилпирролидона (ПВП) в условиях вторичного ингибиования [5]. В настоящей работе исследована кинетика полимеризации и молекулярно-массовые характеристики ПВП, полученного в условиях вторичного ингибиования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ПВП, реакционную смесь, состоящую из мономера, инициатора ДАК, растворителя диоксана и ингибитора – стабильного нитроксильного радикала ТЕМПО, помещали в стеклянные ампулы. Воздух удаляли последовательным замораживанием и размораживанием в вакууме до остаточного давления 0.13 Па.

Кинетику высокотемпературной полимеризации изучали калориметрически на дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-1А, кинетику постиндукционной низкотемпературной полимеризации – дилатометрическим методом.

Концентрацию нитроксильных радикалов определяли методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1307 путем двойного интегрирования спектров по программе ESR(v 4.0).

Полимеры переосаждали в диэтиловый эфир; характеристическую вязкость измеряли в воде при 25°C. Экспериментальные данные обрабатывали в координатах уравнений Хаггинса и Крэмера. Для всех образцов сумма констант Хаггинса и Крэмера $k_X + k_K \approx 0.5$. ММ рассчитывали по уравнению $[\eta] = 3.1 \times 10^{-4} M_w^{0.61}$ [6]. Для определения ММР использовали метод графического фракционирования в седиментационном анализе [7]. Ультрацентрифугирование разбавленных растворов полимеров производили на ультрацентрифуге МОМ 3180 (Венгрия) при скорости вращения ротора 45000 об/мин при 25°C в воде. Влияние диффузии учитывали экстраполяцией седиментограмм $q_{\text{как}}(S)kt^{-1} \rightarrow 0$. Для устранения концентрационного эффекта интегральные кривые коэффициентов седиментации, полученные при разных концентрациях, разбивали на 20 отрезков по оси ординат. Значения S экстраполировали к нулевой концентрации и получали зависимость $q(S_0)$. Интегральное распределение по ММ находили пересчетом S_0 на ММ [7].

E-mail: persival@sarkor.uz (Кудышкин Валентин Олегович).

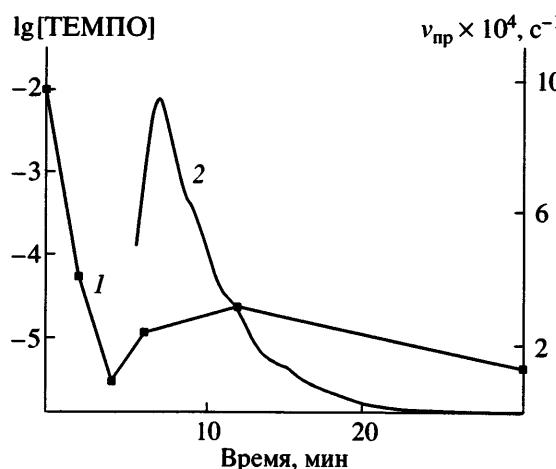


Рис. 1. Зависимость [TEMPO] (1) и приведенной скорости v_{pp} полимеризации (2) от времени при полимеризации ВП. $[TEMPO]_0 = [DAK]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

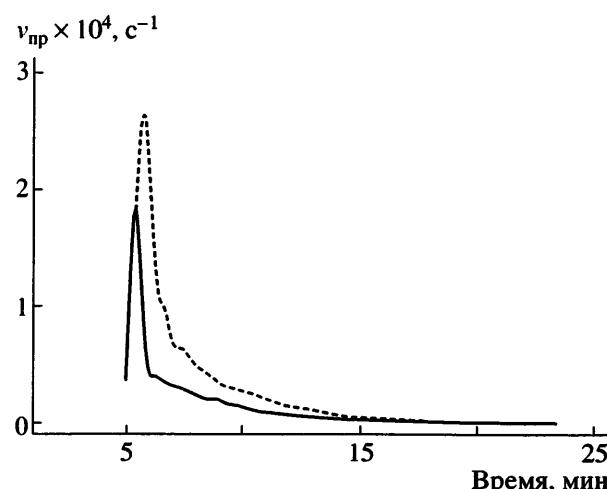
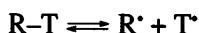


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ВП под действием системы TEMPO–ДАК. $T = 120^\circ\text{C}$, $[TEMPO] = [DAK] = 3 \times 10^{-3}$ (сплошная кривая) и 1×10^{-2} моль/л (штриховая).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокотемпературная полимеризация

Мы исследовали возможность протекания псевдоживой полимеризации N-венилпирролидона (ВП) в режиме обратимого ингибиования при температуре 120°C. Можно было ожидать, что такой режим будет реализоваться при мольном соотношении TEMPO : ДАК = 1.2 : 1 и 120°C [4]. При указанной температуре распад инициатора происходит практически “мгновенно” (за первые 10–15 мин). Соотношение $[TEMPO] = 1.2$ [ДАК] должно обеспечивать количественный захват радикалов роста нитроксилами. Если бы реакция протекала по механизму обратимого ингибиирования, то образовавшиеся при таком захвате аддукты RT реинициировали бы последующую псевдоживую постполимеризацию:



где R^\cdot – первичный радикал роста, образующийся после распада инициатора, P^\cdot – макрорадикал, T^\cdot – TEMPO.

Однако эксперимент показал, что при эквивалентном соотношении TEMPO : ДАК выход ПВП составляет всего 6–7% за сутки. Если пони-

зить содержание TEMPO на 20%, то выход полимера увеличивается до 25%. В случае избытка TEMPO ($[TEMPO] > 1.2$ [ДАК]) происходит полное ингибирование полимеризации. Средневязкостная молекулярная масса полимера составляет 64×10^4 и 4.7×10^4 при соотношении TEMPO : ДАК = 1 : 1 и 1.2 : 1 соответственно.

С целью выяснения механизма полимеризации методом ЭПР исследовали изменение концентрации TEMPO по ходу реакции. Как видно из рис. 1, в начальный момент времени происходит резкое падение концентрации нитроксила, что естественно связать с высокой скоростью инициирования и расходом нитроксила на взаимодействие с первичными радикалами R^\cdot .

После того как концентрация TEMPO становится меньше 10^{-4} моль/л, начинается полимеризация, причем она протекает только в начальный короткий промежуток времени ~20 мин (рис. 1). Скорость полимеризации постоянно уменьшается на фоне мало меняющейся концентрации свободного нитроксила $\sim 10^{-5}$ моль/л.

Такой же характер полимеризации сохраняется и при понижении абсолютной концентрации TEMPO и ДАК в 3 раза (рис. 2).

Выход ПВП не меняется и при разделении стадии образования первичных аддуктов и стадии полимеризации, т.е. при таком процессе, когда пред-

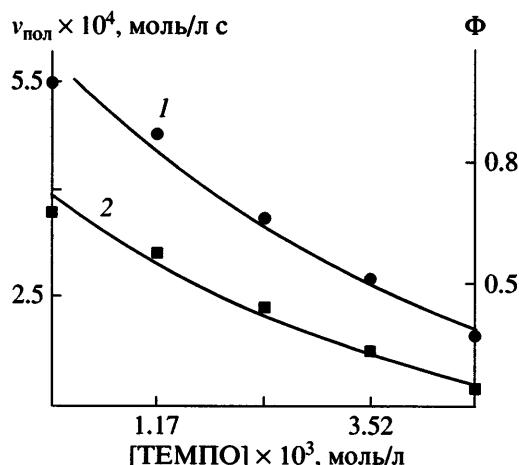


Рис. 3. Зависимость скорости постиндуционной полимеризации ВП (1) и коэффициента ингибирования Φ (2) от исходной концентрации стабильного радикала.

варительно реакционную смесь выдерживают при 90°C в течение 3 ч с целью полного распада ДАК и образования первичных аддуктов, а затем проводят основную реакцию при 120°C.

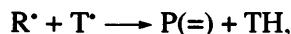
Совокупность полученных результатов однозначно свидетельствует о том, что реакция протекает не в режиме обратимого обрыва, а по классическим законам обычного ингибиции сильными ингибиторами. В случае недостатка ТЕМПО происходит радикальная полимеризация после индуционного периода, инициированная остатками ДАК, причем ее скорость быстро падает пропорционально расходу инициатора. При избытке ТЕМПО наблюдается полное подавление полимеризации, так как отсутствует реинициирование.

Причиной этого может быть необратимость реакции взаимодействия радикала R· с ТЕМПО, т.е. образование прочной связи ПВП–ТЕМПО вследствие отсутствия сопряжения в концевой группе: $R\cdot + T\cdot \longrightarrow R-T$.

Здесь можно было ожидать, что замена ТЕМПО на другой нитроксил, способный давать более лабильные аддукты, позволит преодолеть эту необратимость. Однако, как показал эксперимент, такая замена ТЕМПО на изоиндолиновый нитроксил 1,1,3,3-тетраметилизоиндолин-2-оксил-5-

триметиламмонийиодид (в данном случае реакцию проводили в 50%-ном водном растворе при инициировании 4,4'-азо-бис-4-цианвалериановой кислотой для улучшения растворимости нитроксила и инициатора) приводит к повышению выхода ПВП всего в 2 раза.

Более вероятной причиной отсутствия “живой” полимеризации является реакция необратимого диспропорционирования между радикалом роста и ТЕМПО



где P(=) – полимер с концевой двойной связью, а TH – гидроксиламин нитроксила [4]. Для доказательства такого предположения провели качественную реакцию на гидроксиламин – его окисление кислородом воздуха. Образец с полимеризационной смесью ВП–ДАК–ТЕМПО нагревали 20 мин, вскрывали, держали на воздухе 1.5 ч и измеряли концентрацию ТЕМПО до и после стояния на воздухе. При этом обнаружили, что после окисления количество ТЕМПО в образце увеличилось в несколько раз.

Низкотемпературная полимеризация

Известно, что необратимое диспропорционирование радикалов роста с ТЕМПО имеет высокую энергию активации [4]. Поэтому, чтобы понизить его вклад, необходимо проводить процесс при меньших температурах.

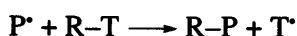
Мы исследовали полимеризацию ВП при 60°C в присутствии ТЕМПО. При этих условиях распад инициатора происходит в течение всего процесса полимеризации. Вначале наблюдается индуционный период, пропорциональный концентрации ТЕМПО. В этот момент времени все активные радикалы, образующиеся в результате распада инициатора, реагируют с ТЕМПО с образованием низкомолекулярного аддукта.

После исчерпания всего ТЕМПО начинается полимеризация. Однако скорость ее существенно ниже, чем в отсутствие стабильных радикалов в исходной смеси, и зависит от концентрации последних (рис. 3). Данный факт можно объяснить

Молекулярно-массовые характеристики ПВП, полученного до глубоких степеней превращения при 60°C ([ДАК] = 3.5×10^{-2} моль/л)

[ТЕМПО], моль/л	Выход, %	$[\eta]$, дL/г	$S_0 \times 10^{13}$, с	M_w/M_n
5.7×10^{-3}	74	0.23	2.22	3.2
0	82	0.30	2.85	3.9

реакцией вторичного ингибиования за счет передачи цепи на образующийся аддукт



Непосредственно после окончания периода индукции полимеризация протекает в нестационарном режиме, скорость ее растет в течение 90–120 мин после окончания периода индукции. Затем полимеризация переходит в стационарный режим с постоянной скоростью. Можно предположить, что в стационарной области реализуется катализитический механизм вторичного ингибиования, включающий постоянную регенерацию свободного ТЕМПО по описанной выше схеме. Относительно кратковременное увеличение скорости полимеризации в нестационарный постиндукционный период может быть объяснено в предположении о катализитической неэквивалент-

ности низко-(RT) и высокомолекулярных (PT) аддуктов в реакциях передачи цепи [3].

Процессы вторичного ингибиования могут иметь конкретное практическое приложение для регулирования ММ полимера, что весьма актуально для ПВП. До настоящего времени пути решения этой проблемы заключались в применении инициирующей системы с перекисью водорода, а также путем введения специальных регуляторов [6].

Мы определили молекулярно-массовые характеристики ПВП, синтезированного до глубоких степеней превращения в обычных условиях и в условиях вторичного ингибиования (таблица). При этом ПВП, синтезированный в условиях вторичного ингибиования, обладает более низкой ММ, чем образцы, полученные в обычных условиях. Такая разница усиливается с увеличением степени превращения (рис. 4).

Полидисперсность ПВП, полученного на глубоких конверсиях в режиме вторичного ингибиования, несколько ниже, чем у синтезированного в классических условиях. Это можно связать со следующим: рост цепей в отсутствие нитроксила происходит в нестационарных условиях гель-эффекта, что приводит к формированию широкого ММР. Напротив, в присутствии ТЕМПО полимеризация на глубоких конверсиях протекает в стационарном режиме без гель-эффекта, что должно вызывать сужение ММР. Однако узкого ММР в этих системах получить не удается вследствие нестационарности вторичного ингибиирования в начале процесса.

Таким образом, при полимеризации ВП с участием ТЕМПО при 60°C протекает реакция вторичного ингибиования, которая способствует образованию ПВП с более низкой ММ и несколько меньшим параметром полидисперсности на глубоких степенях превращения по сравнению с классическими условиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов Б.Р., Ильин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 591.
- Ильин А.А., Смирнов Б.Р., Голиков И.В., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 597.
- Ильин А.А., Смирнов Б.Р., Рыбин Н.В., Голиков И.В., Могилевич М.М., Но В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 6. С. 1080.

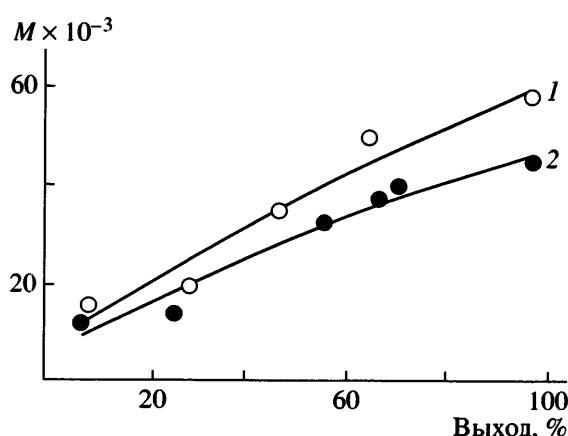


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы ПВП от времени синтеза. [ДАК] = 3.5×10^{-2} , [ТЕМПО] = 0 (1) и 5.7×10^{-3} моль/л (2).

4. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
5. Кудышкин В.О., Абдурахманова Т.Р., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 6. С. 1049.
6. Кириш Ю.Э. Поливинилпирролидоны и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука, 1998.
7. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.

Free-Radical Polymerization of N-Vinylpyrrolidone under the Conditions of Secondary Inhibition

V. O. Kudyshkin^a, S. Sh. Rashidova^a, A. V. Surdina^b,
M. Yu. Zaremski^b, and V. B. Golubev^b

^a Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan,
ul. A. Kadyri 7b, Tashkent, 700128 Uzbekistan

^b Department of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: persival@sarkor.uz

Abstract—The polymerization of N-vinylpyrrolidone has been studied in the presence of a stable radical 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy. It has been shown that at 120°C the polymerization proceeds via the irreversible inhibition mechanism, while, at 60°C, secondary inhibition occurs in the system during the postinduction period. This effect may be used for regulation of the molecular-mass characteristics of polymers.