

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 3, с. 542–547

УДК 541.64:532.73

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С N-ВИНИЛ-(БЕНЗ)ИМИДАЗОЛАМИ И СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. Г. В. Шаталов, Е. В. Чурилина, В. А. Кузнецов, В. Н. Вережников

Воронежский государственный университет
394006 Воронеж, Университетская пл., 1

Поступила в редакцию 10.05.2006 г.
Принята в печать 18.10.2006 г.

Исследована радикальная сополимеризация N-винилкапролактама с 1-венилимидаэзолом, 1-венил-2-метилимидаэзолом, 1-венил-2-метил-3-пропилимидаэзолом и с 1-венил-2-метилбензимидаэзолом в растворе и вычислены константы относительной активности мономеров. Показано, что 1-венилимидаэзол по сравнению с мономерами, имеющими заместители в цикле, проявляет в совместной полимеризации большую относительную активность. Установлена возможность получения водорастворимых продуктов за исключением сополимеров с использованием 1-венил-2-метилбензимидаэзола. Найдено, что водные растворы сополимеров N-винилкапролактама с N-венил(метил)имидаэзолами имеют более высокие значения температуры фазового разделения по сравнению с раствором поли-N-винилкапролактама. Термостабильность водных растворов повышается с увеличением содержания звеньев гидрофильных 1-венил- и 1-венил-2-метилимидаэзолов в макроцепи, а также при введении NaCNS и KBr. Установленное влияние солей на термоустойчивость водных растворов сополимеров имеет тот же характер, что и в случае гомополимера N-винилкапролактама.

ВВЕДЕНИЕ

Гомо- и сополимеры N-винилкапролактама (ВК) благодаря способности к комплексообразованию, возможности растворения в воде и многих органических соединениях в сочетании с проявлением термоосаждения из водных растворов используют для разделения веществ [1, 2], формирования гидрогелевых гранул [3], реагентов полимераналогичных превращений [4] и флокулянтов латекса синтетического каучука [5].

Многие важные свойства таких полимеров изменяют, проводя радикальную сополимеризацию ВК с непредельными производными раз-

личных классов веществ [6], в том числе с N-венилазолами [7].

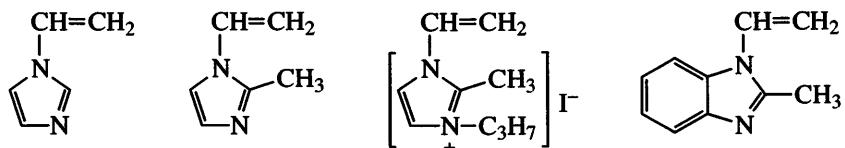
Мономеры ряда N-винилазолов широко применяют в радикальной полимеризации. На основе N-венил(бенз)имидазолов получены гомо- и сополимеры с каталитической и биологической активностью [8], повышенной термостойкостью, комплексообразующей способностью и интенсивной флуоресценцией [9–11].

Использование в сополимеризации ВК и 1-вениллимидаэзола привело к получению продукта, в котором имитируется структура глобулярного белка [12].

E-mail: chhml158@chem.vsu.ru (Шаталов Геннадий Валентинович).

В продолжение исследований радикальной сополимеризации ВК с N-винилазолами [7] в настоящей работе изучена совместная полимеризация ВК с 1-винил(бенз)имидазолами и исследованы свойства их водных растворов.

В качестве сомономеров ВК использованы 1-венилимида́зол (**ВИ**), 1-венил-2-метилимида́зол (**ВМИ**), 1-венил-2-метил-3-пропилимида́золий иодид (**ВИИ**) и 1-венил-2-метилбензимида́зол (**ВМБИ**):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ВК с $T_{пл} = 33\text{--}34^{\circ}\text{C}$ (из гексана) и $T_{кип} = 92\text{--}93^{\circ}\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$ проводили с использованием капролактама, ацетальдегида и этанола разработанным ранее способом [13].

ВИ – продукт фирмы “Fluka”, свежеперегнанный с $T_{кип} = 79\text{--}80^{\circ}\text{C}/10 \text{ мм рт. ст.}$ и $n_D = 1.5330$.

ВМИ ($T_{кип} = 55\text{--}57^{\circ}\text{C}/2 \text{ мм рт. ст.}$ и $n_D = 1.5250$ [14]) синтезировали дегидратацией N-(2'-оксиэтил)-2-метилимида́зола, полученного из 2-метилимида́зола и оксида этилена, в присутствии смеси 1 : 1 гидроксидов натрия и калия.

ВМБИ ($T_{пл} = 34\text{--}35^{\circ}\text{C}$ и $T_{кип} = 110\text{--}112^{\circ}\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$) синтезировали перевинилированием 2-метилбензимида́зола с помощью винилацетата в присутствии катализатора ацетата ртути по методике [14]. 2-Метилбензимида́зол получали как в работе [15] из *o*-фенилендиамина и ледяной CH₃COOH.

Сомономер ВИИ синтезировали кватернизацией ВМИ иодистым пропилом. Реакцию проводили смешением раствора ВМИ в абсолютном этилацетате с C₃H₇I при 5°С в течение 1 ч с последующим выдерживанием смеси в течение 12 ч. Выделенный ВИИ после перекристаллизации из изобутилового спирта и высушивания в вакууме имел $T_{пл} = 129\text{--}130^{\circ}\text{C}$, что согласуется с известными данными [16].

Сополимеризацию осуществляли в растворе в этаноле, изопропаноле или ДМФА с концентрацией мономеров $[M_1] + [M_2] = 1.0 \text{ моль/л}$, содержанием инициатора $[ДАК] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$ при 70°С. Соотношение сомономеров в смеси изменя-

ли в пределах 0.1–0.9 мол. долей. Перед сополимеризацией реакционную смесь дегазировали в вакууме при многократном замораживании в жидким азоте. Сополимеры ВК–ВИ высаждали смесью ацетон : гексан (1 : 1), а остальные гексаном и сушили в вакууме при 55–60°С.

Состав сополимеров ВК с ВМИ, ВИ и ВИИ определяли с помощью ИК-спектроскопии по соотношению полос поглощения в области 1635 см⁻¹, отвечающих валентным колебаниям группы C=O ВК-звена, и 1095 см⁻¹, характерных для связей имидазольного кольца [17].

Для установления состава сополимеров ВК–ВМБИ использовали УФ-спектроскопию. Содержание звеньев ВМБИ в сополимере находили согласно работе [18] с учетом величины оптической плотности при 283 нм (коэффициент экстинкции для ПВМБИ равен 2670). В дополнение к данным о составах сополимеров, определенных ИК- и УФ-спектроскопией, использовали результаты элементного анализа. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре СФ-56, а ИК-спектры на ИК-спектрометре “Инфракюм ФТ-02”.

Константы сополимеризации r_1 и r_2 вычисляли аналитическим методом, согласно работе [19].

Растворители изопропанол и ДМФА применяли классификации х.ч., этанол абсолютизовали и перегоняли общепринятым способом.

Температуру фазового разделения $T_{Ф,р}$ определяли турбидиметрическим методом на нефелометре НФМ. Значения $T_{Ф,р}$ находили на полувысоте кривых зависимости мутность–температура как и в работе [20].

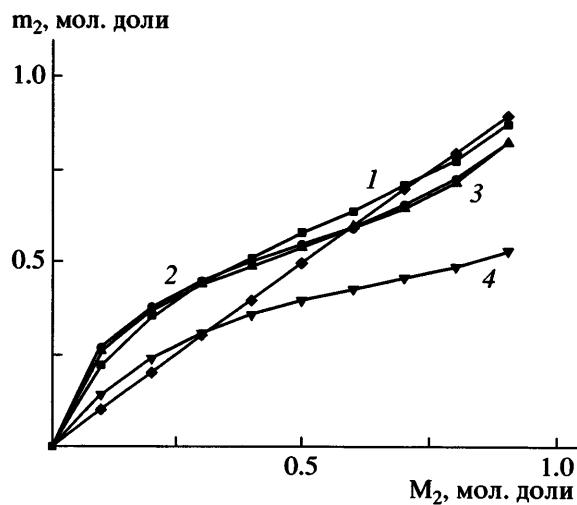


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от соотношения мономерной смеси ВК (M_1) с 1-винил(бенз)имидазолами ВИ (1), ВМИ (2), ВМБИ (3) и ВИИ (4). $[M_1] + [M_2] = 1.0$ моль/л, $[ДАК] = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, 70°C .

Относительную вязкость растворов сополимеров измеряли при 25°C в вискозиметре Уббелоде, а значения характеристической вязкости рассчитывали общепринятым способом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что сополимеризация ВК с 1-винил(бенз)имидазолами при термоинициировании под воздействием ДАК в растворе ДМФА, этаноле и изопропаноле протекает в гомогенных условиях.

На основании данных по составам сополимеров найдены их зависимости от состава мономерной смеси (рис. 1) и рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 (таблица). Установлено, что во всех случаях $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$ и 1-винил(бенз)имидазолы (за исключением ВИИ) проявляют относительно большую активность. В отличие от

большинства пар сомономеров у ВК–ВИИ вычисленные значения r_1 и r_2 существенно различаются, и ВИИ имеет сравнительно низкую ($r_2 \approx 0$) активность. Последнее связано с наличием заряда у ВИИ, препятствующего присоединению однотипных молекул мономера к растущему макрорадикалу и способствующего присоединению звеньев ВК. Тенденция к чередованию звеньев при сополимеризации в рассматриваемом ряду имидазолодержащих мономеров возрастает от ВИ к ВИИ в последовательности ВИ–(ВМИ, ВМБИ)–ВИИ. Нужно отметить, что для пар ВК–ВМИ и ВК–ВМБИ значения $r_1 r_2$ практически не различаются. Это, видимо, связано с наличием у виниловых сомономеров объемных заместителей, что отражается на чередовании звеньев сомономеров в макроцепи.

Анализ значений $1/r_1$, характеризующих активность сомономеров по отношению к полимерному радикалу, показывает, что 1-винил(бенз)имидазолы существенно не различаются по активности к макрорадикалам с концевыми звеньями ВК.

В результате сополимеризации ВК и 1-винил(бенз)имидазолов, за исключением пар ВК–ВИИ и ВК–ВМБИ, получены водорастворимые сополимеры во всей области их составов. Значения характеристической вязкости продуктов находятся в интервале 0.10–0.12 дл/г (вода, 25°C).

Сополимеры ВК–ВИИ также могут быть растворимы в воде, если звеньев ВК больше 55 мол. %. При меньшем их содержании полимеры в воде становятся нерастворимыми.

Продукты совместной полимеризации ВК с ВМБИ, содержащим конденсированный с бензольным кольцом имидазольный цикл, растворимы лишь в полярных соединениях, таких как ДМФА, ДМСО, хлороформ, спирты и ряде других. Они не растворимы в воде даже при невысо-

Константы сополимеризации ВК (M_1) с 1-винил(бенз)имидазолами

M_2	Растворитель	r_1	r_2	$1/r_1$	$1/r_2$	$r_1 r_2$
ВИ	ДМФА	0.31 ± 0.07	0.77 ± 0.19	3.22	1.29	0.24
ВМИ	ДМФА	0.20 ± 0.04	0.46 ± 0.03	5.00	2.17	0.09
ВИИ	C_2H_5OH	0.54 ± 0.07	0.03 ± 0.02	1.85	3.33	0.02
ВМБИ	$i-C_3H_7OH$	0.23 ± 0.04	0.44 ± 0.08	4.35	2.27	0.10

ких молекулярных массах сополимеров – $[\eta] = 0.08 \pm 0.02$ (CHCl_3 , 25°C). Аналогичная способность к растворению установлена ранее [7] у сополимеров ВК с N-винилбензтриазолом, содержащим конденсированную циклическую систему. Это связано, по-видимому, с гидрофобным влиянием бензольного кольца.

Способность к термоосаждению из водных растворов ПВК и сополимеров ВК при невысоких температурах является одним из важнейших свойств таких высокомолекулярных соединений, определяющих нередко область их применения. В случае сополимеров величина $T_{\phi,p}$, как установлено [4, 7], зависит от состава и строения сомономера, образующего с ВК сополимер. Учитывая это, исследована зависимость $T_{\phi,p}$ водных растворов сополимеров от мольного соотношения звеньев сомономеров. Как следует из рис. 2, с увеличением содержания звеньев N-винилазолов в сополимерах наблюдается повышение $T_{\phi,p}$. Найдено, что ПВК, в отличие от продуктов совместной полимеризации ВК с 1-вилимидазолами при близких значениях величин их характеристической вязкости (0.10–0.12 дL/g в H_2O), имеет $T_{\phi,p}$ водного раствора 33.5°C. Из этого следует, что для растворов сополимеров с ВИ и ВМИ характерны более высокие величины $T_{\phi,p}$ по сравнению с раствором ПВК. Выявленный характер изменений $T_{\phi,p}$ объясняется с учетом представлений [6] о полимер-гидратном комплексе поли-N-винилкапролактама. Такой комплекс образуется в результате взаимодействия макромолекул с водой и ее ассоциатами, а его состояние определяется гидрофобно-гидрофильным балансом заместителей боковой цепи. Фазовое разделение при увеличении температуры сопровождается разрушением гидратных периферических слоев и “мостиковых” H-связей между молекулами H_2O и группами $>\text{C}=\text{O}$ капролактамового цикла. Это способствует возникновению неполярных контактов между гидрофобными фрагментами и приводит к образованию новой фазы.

Увеличение значений $T_{\phi,p}$ для растворов сополимеров по сравнению с растворами ПВК свидетельствует о повышении стабильности полимер-гидратного комплекса, содержащего звенья 1-винил(метил)имидазола. Увеличение количества

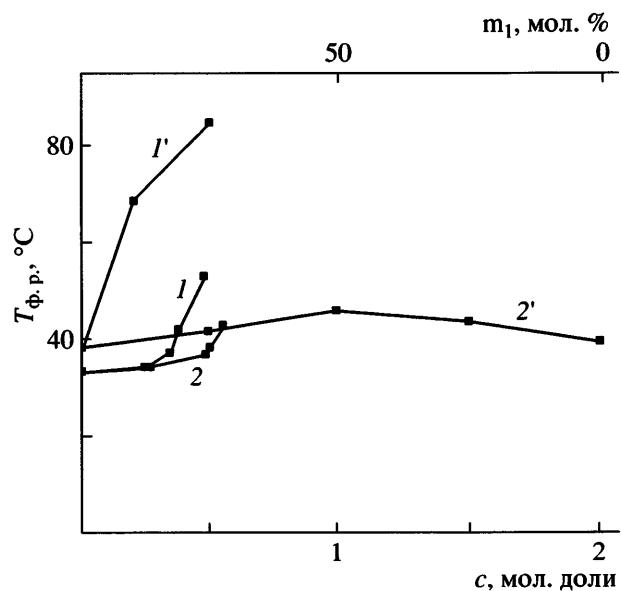


Рис. 2. Зависимость температуры фазового разделения 1%-ных водных растворов от содержания звеньев ВК (1, 2) и от концентрации солей в растворах (1', 2'). 1, 1' – сополимер ВК-ВИ, 2, 2' – ВК-ВМИ; 1' – NaCNS , 2' – KBr .

имидаэольных звеньев повышает термостабильность водного раствора. Более низкие значения $T_{\phi,p}$ для растворов сополимера ВК-ВМИ по сравнению с ВК-ВИ обусловлены стерическим влиянием CH_3 -заместителя цикла, которое уменьшает взаимодействия в полимер-гидратном комплексе.

Данные о характере изменения $T_{\phi,p}$ водных растворов в зависимости от состава сополимера коррелируют с результатами, полученными для сополимеров ВК с 1-вилил-1,2,3-триазолом [7]. Увеличение количества в макроцепи 1,2,3-триазольных циклов также повышает термостабильность водных растворов сополимеров. Такое влияние азольных циклов, видимо, связано с проявлением их основного характера и участием в образовании H-связей. Кроме того, изучение методом ЯМР межмолекулярных взаимодействий соединений с имидазольными и другими циклами в водных растворах показало [21], что у азолов наблюдаются также межплоскостные взаимодействия, не обусловленные H-связями. Все это в целом стабилизирует конформационное состояние макромолекул и способствует более высокой термостабильности растворов сополимеров с увеличением содержания в цепи азольных звеньев.

Температура перехода растворение–осаждение, как известно [6], в водном растворе ПВК зависит от присутствия различных низко- и высокомолекулярных соединений, в том числе неорганических солей. Учитывая это, изучено влияние неорганических солей на значения $T_{\text{ф.р}}$ сополимеров ВК–ВМИ по сравнению с данными для ПВК, а также для сополимеров ВК с 1-винил-1,2,3-триазолом. При исследовании этой зависимости в качестве образца взят сополимер с содержанием ВК 0.59 мол. долей и соли (NaCNS или KBr), которые, как показано [6], оказывают различное влияние на $T_{\text{ф.р}}$ гомополимера ВК. Как видно (рис. 2), в случае введения в раствор KBr обнаруживается экстремальная зависимость $T_{\text{ф.р}}$ от концентрации соли, хотя найденные изменения незначительны ($T_{\text{ф.р}} = 38^\circ\text{C}$ при $c_{\text{KBr}} = 0$). В случае NaCNS уже малые концентрации соли вызывают резкое повышение $T_{\text{ф.р}}$. Для сравнительной оценки действия солей по известной [6] формуле $\gamma = dT_{\text{ф.р}}/dc_{\text{соли}}$ был рассчитан фактор стабилизации γ полимер-гидратного комплекса: $\gamma_{\text{KBr}} = 15$, $\gamma_{\text{NaCNS}} = 135$. Из этого следует, что NaCNS в исследованном интервале концентраций выступает в качестве более сильного стабилизатора полимер-гидратного комплекса. Данная зависимость совпадает с аналогичной для системы ПВК–H₂O, установленной ранее [6] и для сополимера ВК с N-винил-1,2,3-триазолом [7]. Полученные результаты указывают на общность тех явлений, которые лежат в основе наблюдаемых закономерностей как для гомо-, так и для сополимеров ВК с N-венилазолами.

Таким образом, радикальная сополимеризация ВК с 1-винил(метил)имидацолами позволяет получать водорастворимые полимеры. Присутствие заместителей в имидазольном цикле мономеров влияет на их относительную активность. Мономер с незамещенным циклом проявляет большую активность по сравнению и с ВК, и с другими 1-винил(бенз)имидацолами. Характерно, что с увеличением содержания в макроцепи сополимеров звеньев гидрофильных 1-венилимидацолов возрастает $T_{\text{ф.р}}$ их водных растворов, и присутствие солей, содержащих анионы Br⁻ и CNS⁻, повышает термостабильность растворов сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ivanov A.E., Kazakov S.V., Galaev I.Yu., Mattiasson B. // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3373.
- Пат. 2235585 Россия. 2004 // Б.И. 2004. № 25. С. 377.
- Кузькина И.Ф., Пашик И.И., Маркевичева Е.А., Зубов В.П., Кириш Ю.Э. // Хим.-фармацевт. журн. 1996. № 1. С. 39.
- Кузнецова О.А., Кириш Ю.Э., Пашик И.И., Кузькина, Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 207.
- Шаталов Г.В., Вережников В.Н., Чурилина Е.В., Кузнецова В.А., Пояркова Т.Н. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 11. С. 1890.
- Кириш Ю.Э. Поли-N-венилпирролидон и другие N-вениламиды. М.: Наука, 1998.
- Хавула Е.В., Кузнецова В.А., Вережников В.Н., Шаталов Г.В. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 341.
- Мячина Г.Ф., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 9. С. 1553.
- Мазяр Н.Л. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1999.
- Анненков В.В., Мазяр Н.Л., Круглова В.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1308.
- Анненков В.В., Даниловцева Е.Н., Смирнов В.И., Максимова М.А. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 7. С. 1213.
- Лозинский В.И., Сименел И.А., Курская Е.А., Кулакова В.К., Гринберг В.Л., Дубовик А.С., Галаев И.Ю., Матиассон Б., Хохлов А.Р. // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 5. С. 637.
- Кузнецова В.А., Шаталов Г.В., Сорокатый С.Ю. // Тез. докл. I Всерос. конф. по химии гетероциклов памяти А.Н. Коста. Сузdal, 2000. С. 469.
- Шаталов Г.В. Мономеры и полимеры с азольными и азиновыми циклами. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1984.
- Синтез органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Сб. 2. С. 86.
- Salamone J.C., Israel S.C., Taylor P., Snider B. // Polymer. 1973. V. 14. № 12. P. 639.
- Консулов В.Б., Младенов И. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 679.

18. Ратовский Г.В., Шиверновская О.А., Бирюкова Е.И., Смирнов А.И., Изыкенова Г.А., Калабина А.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1324.
19. Езриев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
20. Вережников В.Н., Шаталов Г.В., Чурилина Е.В., Поляркова Т.Н. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 2. С. 170.
21. Тетерин Ю.А., Николенко Л.Н., Попов А.А. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 1. С. 186.

Copolymerization of N-Vinylcaprolactam with N-Vinyl(benz)imidazoles and the Properties of Aqueous Solutions of the Copolymers

G. V. Shatalov, E. V. Churilina, V. A. Kuznetsov, and V. N. Verezhnikov

Voronezh State University,
Universitetskaya pl. 1, Voronezh, 394006 Russia
e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Abstract—The free-radical solution copolymerization of N-vinylcaprolactam with 1-vinylimidazole, 1-vinyl-2-methylimidazole, 1-vinyl-2-methyl-3-propylimidazolium iodide, or 1-vinyl-2-methylbenzimidazole was investigated and the monomer reactivity ratios in the copolymerization were calculated. It was shown that 1-vinylimidazole exhibits a relatively higher activity in the copolymerization as compared to the monomers that bear substituents on the ring. It was established that water-soluble products could be obtained, except for the copolymers of 1-vinyl-2-methylbenzimidazole. Aqueous solutions of N-vinylcaprolactam copolymers with N-vinyl(methyl)imidazoles were found to have a higher phase separation temperature relative to poly(N-vinylcaprolactam) solutions. The thermal stability of the aqueous solutions increases with a rise in the amount of hydrophilic 1-vinyl- and 1-vinyl-2-methylimidazole units in macromolecular chains and in the presence of NaCNS or KBr. The effect of salts on the thermal stability of aqueous copolymer solutions has the same character as in the case of the N-vinylcaprolactam homopolymer.