

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 11, с. 2016–222

УДК 541.64:532.73

### РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА В БЕНЗОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНВЕРСИЙ

© 2008 г. Д. И. Калугин\*, Ю. А. Талызенков\*\*, М. Б. Лачинов\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиеva РАН (ИНХС РАН)  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 24.05.2007 г.  
Принята в печать 01.04.2008 г.

Изучена кинетика радикальной полимеризации N-ванилкапролактама в широком интервале конверсий, инициированная термическим разложением ДАК при 60°C в растворах мономера в бензоле. Темпера полимеризации N-ванилкапролактама равна  $76.0 \pm 0.9$  кДж/моль, полимеризация N-ванилкапролактама на начальных конверсиях имеет первый порядок по мономеру и порядок 0.5 по инициатору. Величина отношения констант скорости роста и обрыва цепи  $k_p/k_o^{0.5}$  составляет 0.578 л<sup>0.5</sup>/(моль с)<sup>0.5</sup>, что свидетельствует о высоком значении константы скорости роста цепи  $k_p > 10^3$  л/моль с. При высокой исходной концентрации мономера на кинетических кривых наблюдается слабо выраженный гель-эффект, а на ГПХ кривых полимеров появляется вторая высокомолекулярная мода, интенсивность которой растет с конверсией. Наблюдаемые кинетические закономерности интерпретируются в рамках представлений о диффузионном контроле гель-эффекта.

#### ВВЕДЕНИЕ

Водорастворимые полимеры находят широкое применение в медицине и косметологии. Они обычно выступают в качестве носителей биологически активных веществ, на их основе готовят разделительные мембранны, сорбенты, коагулянты, флокулянты и т.п. Этот перечень практического применения водорастворимых полимеров может быть существенно расширен, поскольку изменение их химического строения приводит к новым функциональным свойствам.

Поли-N-ваниламиды – один из наиболее важных классов водорастворимых полимеров. Ос-

бое место среди остальных поли-N-ваниламидов занимает поли-N-ванилкапролактам (ПВК), поскольку его растворы в воде имеют НКТР при температурах функционирования живых систем (32–37°C) [1]. Термочувствительность этого полимера в весьма важном интервале температур открывает широкие перспективы в разработке новых методов доставки лекарственных препаратов в живых организмах.

ПВК получают радикальной полимеризацией соответствующего мономера. Несмотря на высокий интерес к данному полимеру, сведения о его радикальной полимеризации весьма ограничены и не содержат многих важных количественных характеристик реакции [2–4]. В этой связи целью

E-mail: kalugin\_denis@mail.ru (Калугин Денис Иванович).

настоящей работы было изучение кинетики радикальной полимеризации ВК в широком интервале конверсий в сочетании с определением термодинамических и кинетических параметров этой реакции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер ВК (фирмы “Aldrich”) очищали пепекристаллизацией из гексана или гептана. Полученный осадок фильтровали, промывали холодным гептаном или гексаном и сушили на воздухе до постоянной массы. Мономер имел  $T_{пл} = 33-34^{\circ}\text{C}$ , что согласуется с литературными данными [5].

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах, растворенный кислород удаляли многократным замораживанием в жидким азоте и выдерживанием смеси под низким давлением ( $5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.).

Кинетику полимеризации ВК изучали методом изотермической калориметрии на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-1А в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения при заданной температуре. Преобразованный с помощью аналогового цифрового устройства сигнал записывали на компьютер. Данные обрабатывали с помощью специальной программы для получения различных типов кинетических кривых.

Для калориметрических исследований брали стеклянные ампулы диаметром 5 мм и объемом полимеризационной смеси около 0.3 мл.

Полимер лиофильно сушили из бензола с последующим удалением непрореагировавшего мономера промыванием гексаном или гептаном, в котором полимер не растворим. Осадок полимера сушили в вакууме до постоянной массы.

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ по полиэтиленгликольным стандартам на жидкостном хроматографе “Waters” с колонкой, наполненной ультрагидрогелем с размером пор 1000 Å. Анализ проводили в 0.1 M NaNO<sub>3</sub> в смеси вода-ацетонитрил (объемное соотношение 55 : 45) при 30°C и скорости элюирования 0.5 мл/мин. Содержание полимера в каждой фракции определяли с помощью рефрактометрического детектора R 410.

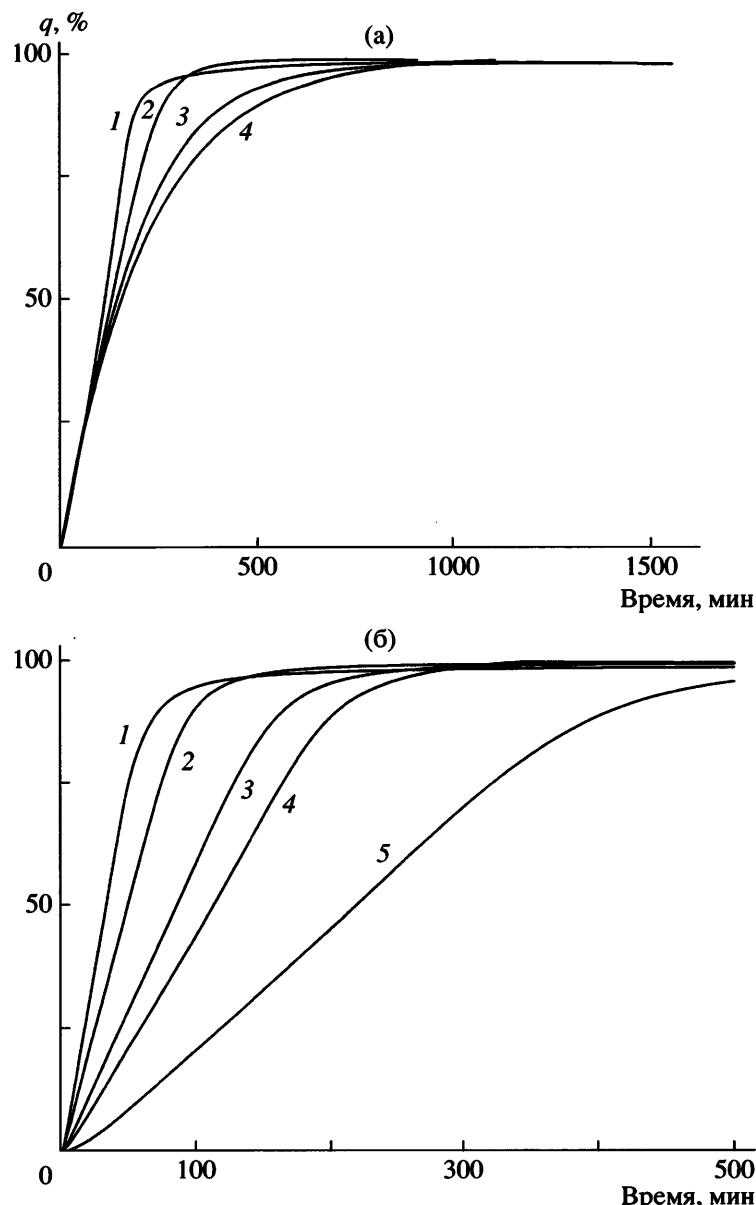
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Теплота полимеризации ВК*

В литературе отсутствуют данные о теплоте полимеризации ВК, величина которой была измерена в настоящей работе. Поскольку мономер представляет собой кристаллическое вещество, реакцию проводили в растворе. В качестве растворителя был выбран бензол как неполярное и инертное с позиции образования водородных связей соединение. Нагревание раствора полимера в бензоле не вызывает выпадения осадка, как в водных растворах, поэтому реакционная система остается гомогенной на протяжении всего процесса полимеризации. Определенная методом калориметрии теплота полимеризации равна  $76.0 \pm 0.9$  кДж/моль. Это значение заметно выше, чем для большинства виниловых мономеров [6] и свидетельствует о невысокой энергии сопряжения π-электронов двойной связи C=C с заместителем – капролактамовым циклом. Слабое сопряжение, вероятно, связано с некомпланарностью π-электронов двойной связи C=C и электронов карбонильной группы кольца. Следует отметить, что теплота полимеризации ВК несколько выше теплоты полимеризации N-винилпирролидона (ВП), составляющей  $58.6 \pm 0.9$  кДж/моль [7]. По всей видимости, с увеличением размера цикла уменьшается степень сопряжения π-электронов двойной связи C=C с заместителем, т.е. размер цикла заместителя влияет на величину теплоты полимеризации.

Далее были изучены кинетические закономерности полимеризации ВК на начальных и глубоких степенях превращения в растворе бензола под действием ДАК. С этой целью было проведено две серии экспериментов: одна – при разбавлении мономерной смеси бензолом, вторая – при изменении концентрации инициатора, т.е. постоянной концентрации мономера. Проведенные эксперименты позволили определить кинетические порядки реакции по концентрации исходных реагентов.

На рис. 1 представлены интегральные кинетические кривые полимеризации ВК обеих серий в координатах конверсия  $q$ –время  $t$ . В обоих случаях все интегральные кривые имеют одинаковый вид. В первом случае (рис. 1а) на начальных конверсиях кинетические кривые совпадают, имеют один и тот же угол наклона, что связано с одина-

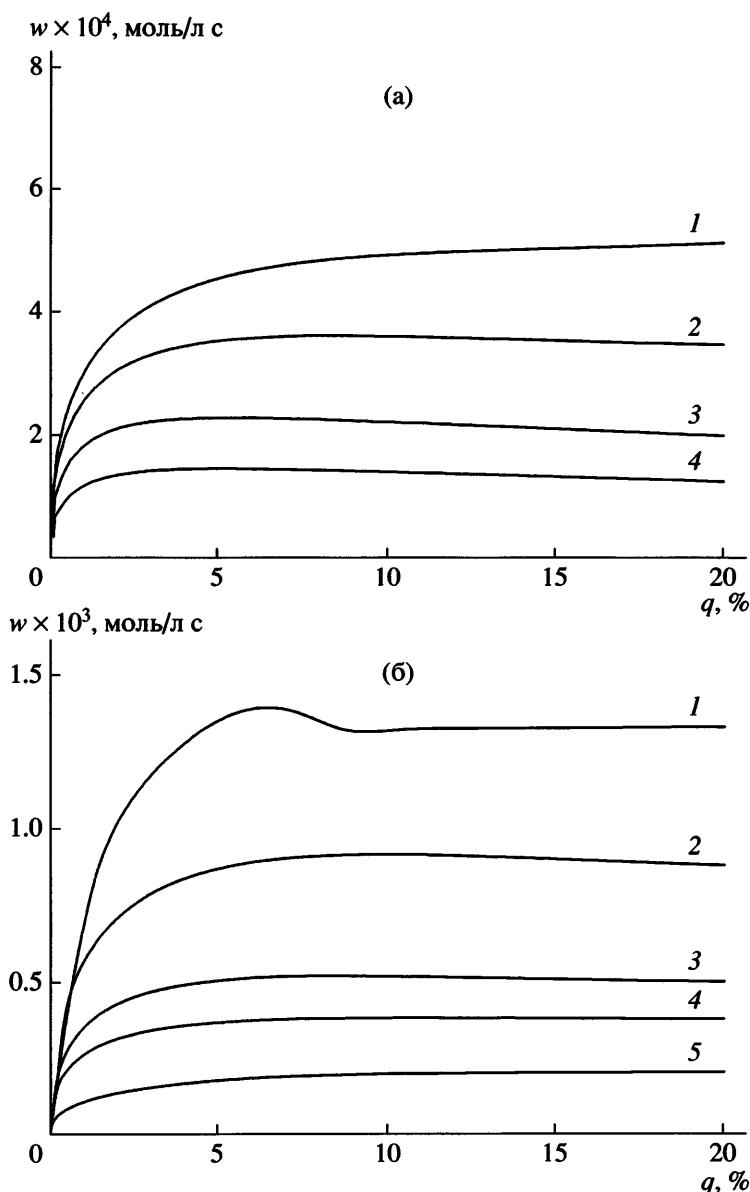


**Рис. 1.** Кинетические кривые полимеризации в системе ВК–бензол–ДАК.  $T = 60^\circ\text{C}$ . а: [ДАК] =  $5 \times 10^{-3}$  моль/л, [ВК] = 6.5 (1), 5 (2), 3 (3) и 2 моль/л (4); б: [ВК] = 5 моль/л, [ДАК] =  $5 \times 10^{-2}$  (1),  $2.5 \times 10^{-2}$  (2),  $1 \times 10^{-2}$  (3),  $5 \times 10^{-3}$  (4) и  $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л (5).

ковой концентрацией инициатора. По мере достижения более глубоких конверсий различия между кривыми становятся заметными, что обусловлено разной степенью автоускорения при разбавлении исходного мономера инертным растворителем. Во втором случае (рис. 1б) интегральные кинетические кривые различаются не только на стадии гель-эффекта, но и на начальном участке. Такое различие в углах наклона кривых конверсия–время связано с разной исходной

концентрацией инициатора в реакционных смесях.

Скорость полимеризации в обеих сериях на начальном участке неодинаковая и меняется в соответствии с изменением концентрации мономера или инициатора в исходной реакционной смеси. Это следует из рис. 2, на котором приведены кривые полимеризации в координатах скорость–конверсия для обеих серий на начальных стадиях превращения. Из рис. 1 и 2 следует, что реакция ха-



**Рис. 2.** Зависимость скоростей полимеризации от условий реакции в системе ВК–бензол–ДАК.  $T = 60^\circ\text{C}$ . а:  $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{ВК}] = 6.5$  (1), 5 (2), 3 (3) и 2 моль/л (4); б:  $[\text{ВК}] = 5$  моль/л,  $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-2}$  (1),  $2.5 \times 10^{-2}$  (2),  $1 \times 10^{-2}$  (3),  $5 \times 10^{-3}$  (4) и  $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л (5).

рактеризуется постоянством скорости на начальных конверсиях, затем переходит в стадию автоускорения и последующего автоторможения.

#### Начальные стадии превращения

Кинетические закономерности полимеризации ВК на начальных степенях превращения свидетельствуют о том, что скорость полимеризации имеет первый порядок по концентрации мономера и порядок 0.5 по концентрации инициатора.

Последнее значение указывает на бимолекулярный механизм обрыва радикалов роста.

Для количественного описания активности мономера в реакции полимеризации мы измерили характеристическое отношение констант роста и обрыва цепи  $k_p/k_o^{0.5}$ . Предварительно была установлена скорость инициирования в изучаемых условиях методом сильного ингибиования, в присутствии стабильного радикала ТЕМПО. При этом кривые зависимости тепловыделения от

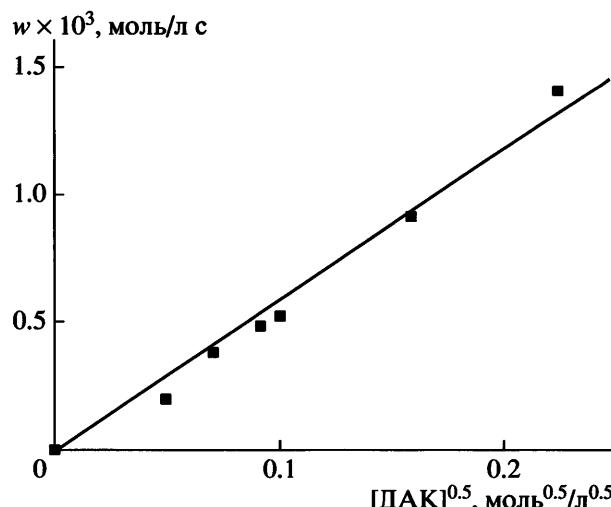


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от  $[ДАК]^{0.5}$  при полимеризации ВК в бензole при  $60^{\circ}C$ .  $[ВК] = 5$  моль/л.

времени, регистрируемые калориметром, характеризовались индукционным периодом, величина которого прямо пропорциональна концентрации введенного ингибитора. Рассчитанная таким образом скорость инициирования  $v_i$  в данной системе составила  $2.4 \times 10^{-8}$  моль/л с, а константа распада инициатора в данных условиях  $k_{\text{расп}} = 3.43 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  из расчета эффективности инициирования  $f = 0.7$ . Результаты исследования для системы

с концентрацией мономера 2 моль/л приводят к близким значениям величин  $v_i$ . Для нахождения величины  $k_p/k_o^{0.5}$  была использована зависимость скорости полимеризации от  $[ДАК]^{0.5}$ , экспериментальные данные которой хорошо ложатся на прямую (рис. 3), тангенс угла наклона которой, определенный методом наименьших квадратов, связан с интересующим нас значением  $k_p/k_o^{0.5}$ .

Общая константа скорости полимеризации  $K = w/[BK][ДАК]^{0.5}$ , исходя из этой зависимости, оказывается равной  $1.2 \times 10^{-3} \text{ л}^{0.5}/\text{моль}^{0.5} \text{ с}$ , в то время как в литературе для полимеризации ВК в толуоле приводится величина  $K = 4.8 \times 10^{-4} \text{ л}^{0.5}/\text{моль}^{0.5} \text{ с}$  [2, 3], что существенно ниже полученной в настоящей работе. Значение  $k_p/k_o^{0.5}$  для полимеризации ВК, по нашим данным, составляет  $0.578 \text{ л}^{0.5}/(\text{моль с})^{0.5}$ . Для полимеризации ВП, аналога ВК, величина  $k_p/k_o^{0.5}$  при  $60^{\circ}C \sim 0.51 \text{ л}^{0.5}/(\text{моль с})^{0.5}$  [1, 7]. Если принять, что константа бимолекулярного обрыва имеет одинаковый порядок для большинства виниловых мономеров и составляет  $\sim 10^7 \text{ л/моль с}$ , то значение  $k_p$  должно быть  $\sim 10^3 \text{ л/моль с}$ , т.е. на порядок выше, чем для большинства виниловых мономеров; это коррелирует с уже отмеченным высоким значением теплоты полимеризации. Таким образом, ВК, как и его аналог ВП, характер-

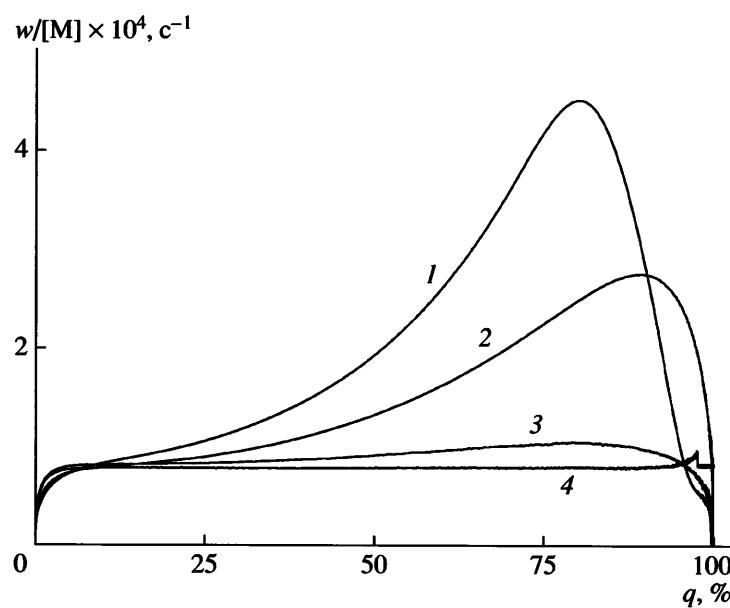


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости полимеризации от конверсии при полимеризации ВК в бензole при  $60^{\circ}C$ .  $[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[ВК] = 6.5$  (1), 5 (2), 3 (3) и 2 моль/л (4).

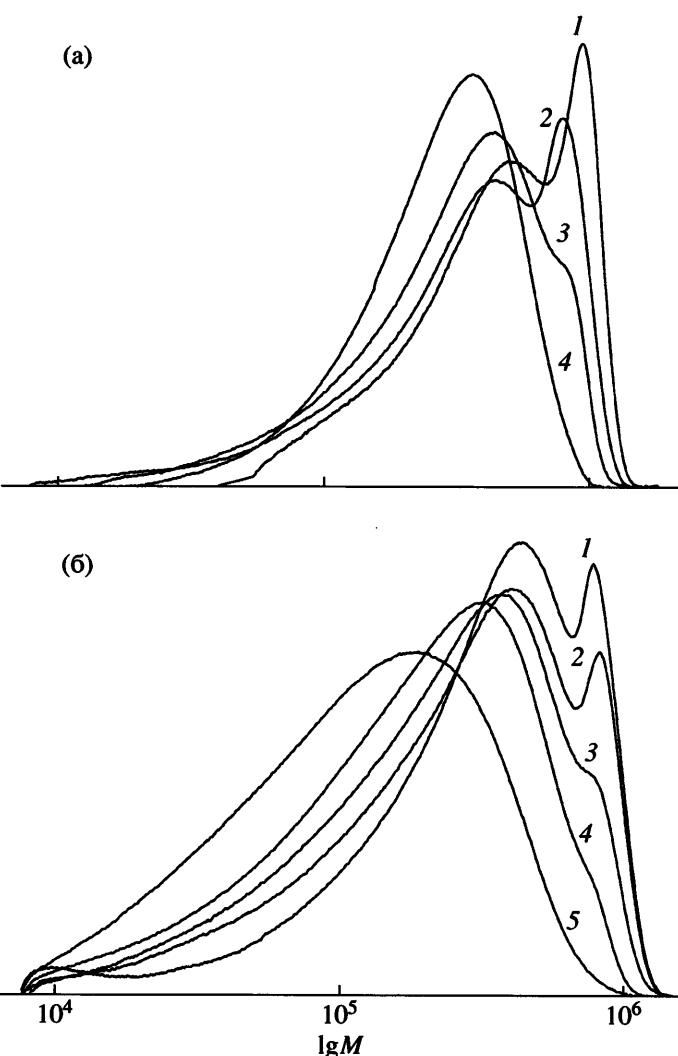
ризуются высоким значением константы скорости роста цепи в радикальной полимеризации. Кроме того, по данным начальных стадий превращения (из значения среднечисленной степени полимеризации  $\bar{P}_n$  ПВК) была оценена константа передачи цепи на растворитель (бензол), которая оказалась равной  $5 \times 10^{-4}$ .

#### *Гель-эффект при полимеризации ВК*

При изучении полимеризации ВК во всем интервале конверсий было показано, что реакция сопровождается автоускорением для реакционных систем с высокой начальной концентрацией мономера ( $[M]_0 \geq 5$  моль/л (рис. 4). Solomon с сотрудниками [2] также отмечали слабый гель-эффект при полимеризации ВК в массе.

Уменьшение константы скорости бимолекулярного обрыва на стадии автоускорения происходит в ~40 раз при содержании ВК 90 мас. % ( $[M]_0 = 6.5$  моль/л), если судить по величине отношения максимальной и начальной скоростей полимеризации. При уменьшении начальной концентрации ВК степень проявления автоускорения в системе падает, и для систем с исходной концентрацией мономера 2.0 моль/л реакция имеет первый порядок по концентрации мономера во всем интервале конверсий.

Обнаруженное падение константы скорости обрыва в процессе полимеризации ВК оказывает весьма существенное влияние не только на скорость полимеризации, но и на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. Для изученных систем на стадии автоускорения традиционно наблюдали рост средних ММ и уширение ММР. Однако при исследовании изменения молекулярно-массовых характеристик с конверсией для системы, содержащей максимальную исходную концентрацию мономера ( $[M]_0 = 6.5$  моль/л) (рис. 5а), отчетливо наблюдается второй пик на кривой ГПХ в области высоких ММ. Высокомолекулярная фракция появляется уже при конверсии 45% (при полимеризации системы, содержащей 90 мас. % ВК), что на кинетической кривой соответствует повышению скорости реакции вдвое. Необходимо отметить, что с ростом конверсии пик второй моды сдвигается в область более высоких ММ, при этом площадь этого пика также увеличивается.



**Рис. 5.** MMP полимеров, полученных на разных конверсиях при полимеризации ВК в бензоле (а) и на предельных конверсиях с различной начальной концентрацией мономера (б).  $[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T = 60^\circ\text{C}$ . а:  $[ВК] = 5$  моль/л,  $q = >95$  (1), 85 (2), 45 (3) и 10% (4);  $[ВК] = 6.5$  (1), 5.0 (2), 4.5 (3), 3.0 (4) и 2.0 моль/л (5).

Существенно, что вторая высокомолекулярная мода на кривых MMP наблюдается также и для другой серии образцов ПВК, полученных на предельных конверсиях при полимеризации систем с разной исходной концентрацией мономера. В этой серии увеличение концентрации мономера в системе приводит к возникновению гель-эффекта и одновременно – бимодальности MMP (рис. 5б). Более разбавленный раствор имеет гораздо меньшую вязкость (массовая доля растворителя возрастает в 7 раз при изменении концентрации мономера от 6.5 до 2 моль/л); к тому же, чем ниже

исходная концентрация мономера в реакционной смеси, тем ниже ММ образующегося полимера. Следовательно, сетка зацеплений, лимитирующая подвижность макрорадикалов в реакционной среде, образуется на более поздних конверсиях, либо не образуется вообще. Вероятно, появление высокомолекулярной моды на кривых ГПХ связано с зависимостью константы бимолекулярного обрыва от конверсии и длины цепи. Конечно, это предположение, установленное для радикальной полимеризации ряда других виниловых мономеров [8, 9], в данном случае требует дополнительного изучения.

Завершая обсуждение качественной картины гель-эффекта при полимеризации ВК, следует ее сопоставить с аналогичной картиной, характерной для полимеризации его ближайшего аналога ВП. По нашим данным [7], в сопоставимых условиях скорость полимеризации на стадии автоускорения увеличивается более чем в 10 раз, что означает падение константы скорости обрыва цепи более чем на два десятичных порядка. На стадии автоускорения, хотя и происходит повышение ММ и увеличение полидисперсности макромолекул, появление второй моды, как в исследованном случае полимеризации ВК, мы не наблюдали.

Таким образом, в данной работе нами впервые определена теплота полимеризации ВК в растворе бензола и показано, что реакция на начальных конверсиях характеризуется обычными кинетическими закономерностями радикальной полиме-

ризации, на глубоких конверсиях наблюдается гель-эффект. При этом, несмотря на относительно небольшое автоускорение, ГПХ-кривые продуктов реакции характеризуются четко выраженной бимодальностью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-вениламиды. М.: Наука, 1970.
2. Solomon O.F., Corciovei M., Boghina C. // J. Appl. Polym. Sci. 1968. V. 12. № 9. P. 1843.
3. Solomon O.F., Vasilescu D.S., Tararescu V. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. № 1. P. 1.
4. Кудышкин В.О., Абдурахманова Т.Р., Кадырханов М.Р. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 9. С. 1522.
5. Чурилина Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2004.
6. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовская Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. Гл. 2.
7. Калугин Д.И., Мартыненко А.И., Лачинов М.Б., Сивов Н.А. // Тез. докл. Европейского полимерного конгресса. М., 2005. С. 12.
8. Каминский В.А., Литвиненко Г.И. // Progr. React. Kinetics. 1994. V. 19. № 2. P. 139.
9. Иванов В.А., Брун Е.Б., Каминский В.А., Королев Б.А., Лачинов М.Б. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1442.

## Radical Polymerization of *N*-Vinylcaprolactam in Benzene Solutions in a Wide Conversion Range

D. I. Kalugin<sup>a</sup>, Yu. A. Talyzenkov<sup>b</sup>, and M. B. Lachinov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia  
<sup>b</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: kalugin\_denis@mail.ru

**Abstract**—The kinetics of radical polymerization of *N*-vinylcaprolactam initiated by the thermal decomposition of AIBN at 60°C in monomer solutions in benzene has been studied in a wide range of conversions. The heat of polymerization of *N*-vinylcaprolactam is  $76.0 \pm 0.9$  kJ/mol; at initial conversions, the polymerization of *N*-vinylcaprolactam is of the first order with respect to the monomer and of the 0.5th order with respect to the initiator. The ratio of chain propagation and chain termination rate constants  $k_p/k_{ter}^{0.5}$  is  $0.578 l^{0.5}/(mol s)^{0.5}$ , thus suggesting a high propagation rate constant  $k_p > 10^3$  l/(mol s). At a high initial concentration of the monomer, the kinetic curves demonstrate a weakly pronounced gel effect, and, in the gel permeation chromatography curves of the polymers, the second high-molecular-mass mode emerges, whose intensity grows with conversion. The observed kinetic features are interpreted in terms of the diffusion control of the gel effect.