

УДК 541(64+515):542.952

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МОНОМЕРОВ¹

© 1995 г. В. Ф. Громов, Е. В. Бунэ, А. И. Барабанова, Н. В. Козлова,
И. Л. Журавлева, Э. Н. Телешов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 14.12.94 г.

Изучена радикальная сополимеризация акриламида с N-винилпирролидоном в воде и в ДМСО. Методами ЯМР и комбинационного рассеяния определены составы сополимеров на различных глубинах превращения и рассчитаны константы сополимеризации. Константы сополимеризации при проведении реакции в воде, рассчитанные на малых глубинах превращения, составляют $r_1 = 1.2 \pm 0.2$ (для акриламида) и $r_2 = 0.8 \pm 0.2$; при сополимеризации в ДМСО обе константы равны единице. Установлено, что при сополимеризации в водном растворе состав образующихся сополимеров не изменяется с конверсией вплоть до ~70% превращения. Анализ полученных результатов и ранних данных, касающихся совместной полимеризации акриламида с другими водорастворимыми сомономерами в водном растворе показал, что независимость состава сополимера от глубины превращения является специфической особенностью этих систем и обусловлена гидрофобными взаимодействиями в водных растворах полимеров.

Отличительной особенностью радикальной полимеризации и сополимеризации водорастворимых мономеров является зависимость величин констант элементарных реакций роста и обрыва цепей от характера межмолекулярного взаимодействия в реакционной среде (комплексобразование, сольватация, ионизация, диссоциация, образование ионных пар и т.д.) [1 - 4]. Особенно заметно эффекты влияния среды проявляются в водно-органических смесях при изменении концентрации воды в системе [4]. Помимо образования комплексов между реагирующими частицами и молекулами растворителя при полимеризации в водных растворах важную роль начинают играть гидрофобные эффекты, которые способны приводить к появлению в водных растворах полимеров межцепных ассоциатов типа мицелл. Именно образованием подобного рода ассоциатов в работе [4] объясняют резкое изменение кинетических параметров полимеризации акриламида при переходе от органических растворителей к водно-органическим смесям, содержащим более 80 мол. % воды, и к водным растворам.

Поскольку образующиеся ассоциаты состоят из гидрофобного ядра, которое сольбилизирует гидрофобные соединения, в частности полимерные радикалы, и гидрофильной внешней части, можно полагать, что гидрофобные эффекты будут оказывать существенное влияние и на процес-

сы совместной полимеризации водорастворимых сомономеров в водных растворах, так как состав сополимера будет зависеть от способности сомономеров входить в состав этих микроассоциатов. Имеющиеся в литературе данные, характеризующие влияние среды на кинетику полимеризации и сополимеризации водорастворимых мономеров, получены в подавляющем большинстве случаев на самых ранних стадиях процесса (при конверсиях, не превышающих 10%). В то же время следует ожидать, что при изменении в процессе сополимеризации состава реакционной среды (изменение отношения концентраций сомономеров и увеличение концентрации сополимера) при значительных межмолекулярных взаимодействиях кинетика роста и обрыва цепей может не описываться только с помощью не зависящих от состава реакционной системы констант сополимеризации r_1 и r_2 и усредненных по всему объему реакционной системы концентраций сомономеров. В связи с этим выявление закономерностей сополимеризации при высоких конверсиях позволит выявить роль гидрофобных взаимодействий при радикальной полимеризации в водных растворах, а также установить факторы, определяющие структуру и свойства образующегося сополимера.

Для выяснения указанных выше закономерностей ранее нами была исследована радикальная сополимеризация акриламида с водорастворимыми сомономерами катионной (серноокислая соль диметиламиноэтилметакрилата – ДМСК) и анионной (натриевая соль винилсульфокислоты – ВСК-Na) природы [5, 6]. Несмотря на то, что в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4976) и Международного научного фонда (грант М8R000).

обеих системах константы сополимеризации не равны единице, состав сополимеров, образующихся при проведении реакции в воде, остается постоянным в ходе превращения вплоть до ~70%-ной конверсии.

С целью получения дальнейшей информации в данной работе нами изучена совместная полимеризация акриламида с еще одним водорастворимым мономером – N-винилпирролидоном (ВП), имеющим нейонную природу. Сополимеризацию в этом случае проводили как в водном растворе, так и в органическом растворителе ДМСО. Полученные результаты совместно с ранними данными обсуждаются на основе представлений о роли гидрофобных взаимодействий в процессе совместной полимеризации водорастворимых мономеров в водном растворе.

Водорастворимые полимеры на основе акриламида и ВП обладают целым спектром важных эксплуатационных свойств, в частности являются эффективными флокулянтами для очистки питьевой и сточных вод различных промышленных производств, загустителями воды в процессе нефтедобычи, агентами, снижающими гидродинамическое сопротивление, находят широкое применение в медицине и т.п. Поэтому результаты такого исследования могут иметь важное не только теоретическое, но и практическое значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли акриламид фирмы "Mitsubishi Chemical Ind.", возогнанный в вакууме при 45 - 50°C; $T_{пл} = 84.5^\circ\text{C}$.

ВП выдерживали над едким натром и дважды перегоняли в вакууме над едким натром в атмосфере азота при 63°C/3 мм рт. ст.; $n_D^{20} = 1.5117$. По данным ГЖХ чистота мономера превышала 99%.

Растворителем при полимеризации служила бидистиллированная вода, электропроводность которой не превышала $(3 - 5) \times 10^{-6}$ Ом/см.

ДМСО сушили в течение нескольких суток над гидридом кальция при комнатной температуре, кипятили 2 - 3 ч над гидридом кальция и затем перегоняли в вакууме. Температура кипения очищенного растворителя 52°C/3 мм рт. ст.

Сополимеризацию акриламида с ВП проводили в растворе в воде или в ДМСО при 35 - 40°C под действием персульфата калия. Кинетику совместной полимеризации изучали dilatометрическим методом. Перед полимеризацией реакционную смесь освобождали от растворенного воздуха многократным замораживанием и оттаиванием в вакууме. Смещение уровня жидкости в капилляре на 1 мм соответствовало образованию 0.2 - 0.5% полимера.

Состав совместных полимеров акриламида с ВП определяли, используя методы ПМР-спектроскопии и колебательной спектроскопии комбинационного рассеяния.

Спектры ПМР реакционных смесей записывали на спектрометре "Tesla BS-497" с частотой 100 МГц. В качестве растворителя использовали D₂O. Сополимеризацию проводили в ампуле для измерения спектров ПМР непосредственно в ЯМР-спектрометре, поддерживая постоянную температуру; через определенные промежутки времени записывали спектры реакционных растворов и измеряли интегральную интенсивность соответствующих сигналов. Точность измерения интегральной интенсивности составляла около 5%.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на Раман-лазерном спектрофотометре фирмы "Jobin Ivon U-1000" с возбуждением Ar-лазером ($\lambda_{возб} = 5145 \text{ \AA}$). Состав сополимера с помощью этого метода оценивали по содержанию непрореагировавших мономеров в реакционной смеси после проведения полимеризации в течение определенного времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от большинства работ по совместной полимеризации в настоящей работе и в других наших работах по совместной полимеризации водорастворимых мономеров [5, 6] определение состава образующегося сополимера проводили без его предварительного выделения из реакционной смеси. Применяемые нами методы, в частности метод ПМР-спектроскопии, позволяют определить состав сополимеров, образовавшихся в данный момент времени. Кроме того, отказ от выделения полимера из реакционной смеси позволяет избежать фракционирования сополимеров по составу, которое возможно при их осаждении из реакционной смеси. Все это делает определяемые в указанных работах значения констант сополимеризации более надежными.

В спектрах ПМР акриламида и ВП в водных растворах имеются несколько сигналов, характеризующих функциональные группы данных мономеров. Важно, что при записи спектров в водном растворе сигналы не перекрываются. Сигнал с хим. сдвигом 6.65 м. д. относится к протону виниловой группы (CH=) ВП. Интегральная интенсивность сигнала соответствует одному протону ВП и пропорциональна концентрации ВП в мономерно-полимерной смеси.

Сигналы с хим. сдвигом в области 6.21 - 5.75 м. д. характеризуют протоны виниловой группы акриламида (CH₂=) и (CH=), и интегральные интенсивности этих сигналов пропорциональны концентрации акриламида в мономерной смеси.

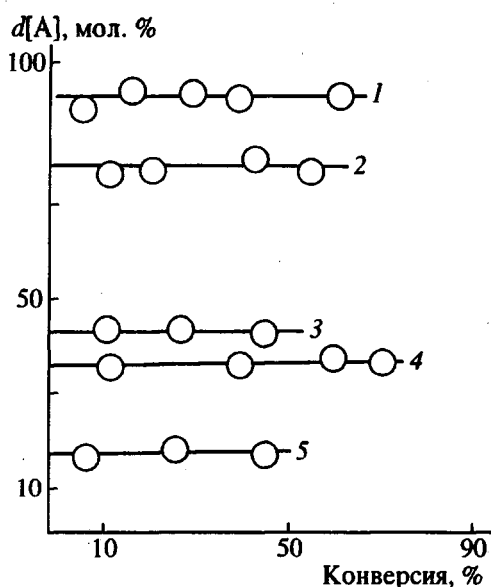


Рис. 1. Содержание звеньев акриламида в сополимерах $d[A]$, полученных на различных глубинах превращения. Состав исходной мономерной смеси акриламид : ВП = 90 : 10 (1), 75 : 25 (2), 60 : 40 (3), 30 : 70 (4) и 15 : 85 мол. % (5).

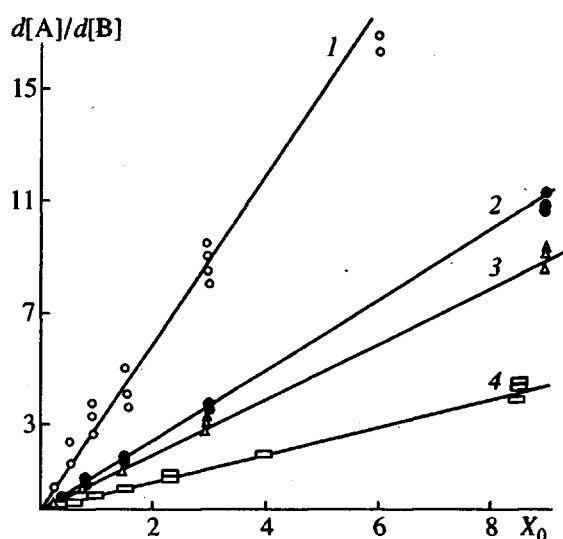


Рис. 2. Зависимость отношения количества мономерных звеньев в сополимере $d[A]/d[B]$ от состава исходной мономерной смеси X_0 . 1 – акриламид–ВСК-На, 2 – акриламид–ВП (в воде), 3 – акриламид–ВП (в ДМСО), 4 – акриламид–ДМСК.

Для расчета количества непрореагировавшего акриламида можно использовать интегральные интенсивности каждого из сигналов $\text{CH}_2=$ и CH= , однако для повышения точности мы использовали их сумму.

В растворе в ДМСО сигнал протона амидной группы накладывается на сигнал протона винило-вой группы (CH=) ВП. Поэтому расчет концент-

рации последнего проводили, используя сигнал, характеризующий группу ($\text{CH}_2=$) ВП. Контроль точности интегрирования проводили по сигналу протонов кольца ВП, интенсивность которого не изменяется в ходе полимеризации.

Количественное определение акриламида в водном растворе проводили методом комбинационного рассеяния (КР) по полосе поглощения $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1602 cm^{-1} , а ВП – по полосам поглощения при 406 и 562 cm^{-1} . Для определения содержания мономеров в реакционной смеси в растворе в ДМСО использовали полосы поглощения, характеризующие $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ при 1616 cm^{-1} для акриламида и при 1632 cm^{-1} для ВП. Стандартом для определения содержания мономеров в реакционной системе в воде и в ДМСО служили полосы поглощения, характеризующие воду (при 3400 cm^{-1}) и ДМСО (при 383 cm^{-1}).

На рис. 1 представлены данные по составу сополимеров акриламида (M_1) с ВП (M_2) в водном растворе на различных глубинах превращения, полученные с помощью ПМР- и КР-спектроскопии. Видно, что состав сополимеров, полученных из смесей разного состава, остается практически постоянным вплоть до 70%-ной конверсии.

При проведении совместной полимеризации акриламида с ВП в растворе в ДМСО состав сополимера также практически не изменяется с увеличением конверсии.

Как уже отмечалось выше, постоянство состава сополимера с конверсией было обнаружено нами и при совместной полимеризации акриламида с ВСК-На и ДМСК в водных растворах [5, 6]. Причем в случае системы акриламид–ДМСК при всех составах мономерных смесей отношение количеств звеньев акриламида и ДМСК в 2 раза меньше, чем в исходной мономерной смеси, а для системы акриламид–ВСК-На отношение звеньев акриламид : ВСК-На в сополимере в ~3 раза больше, чем в исходной смеси. Отношение количества звеньев акриламида и ВП в сополимерах в 1.2 раза больше, чем в исходной мономерной смеси (рис. 2).

Таким образом, для совместной полимеризации изученных нами водорастворимых мономеров в водном растворе справедливо равенство

$$d[A]/d[B] = X_0/a, \quad (1)$$

где X_0 – отношение концентраций сомономеров в исходной мономерной смеси, a – коэффициент.

Подставив соотношение (1) в уравнение сополимеризации, после соответствующих преобразований получим

$$X_0/X = ar_1 + a[(1-r_1r_2)/(X+r_2)]. \quad (2)$$

Здесь X – отношение концентраций мономеров в реакционной смеси при определенной глубине превращения.

Легко показать, что уравнение (2) справедливо при всех значениях X и X_0 лишь при выполнении равенства

$$r_1 r_2 = 1. \quad (3)$$

Из выражения (2) с учетом уравнения (3) следует, что

$$r_1 = X_0/aX, \quad r_2 = aX/X_0. \quad (4)$$

При $X = X_0$ $r_1 = 1/a$, $r_2 = a$.

Для систем акриламид–ВП, акриламид–ДМСК и акриламид–ВСК-На величина a составляет соответственно 0.8, 2 и 0.3. Из экспериментальных данных на малых глубинах превращения, когда X близко к X_0 были определены константы сополимеризации, которые оказались следующими: $r_1 = 1.2 \pm 0.2$, $r_2 = 0.8 \pm 0.2$ в системе акриламид–ВП, $r_1 = 0.52$, $r_2 = 1.9$ в системе акриламид–ДМСК и $r_1 = 3.5$, $r_2 = 0.3$ в системе акриламид–ВСК-На. Действительно, во всех случаях произведение констант $r_1 r_2$ практически равно единице. По мере увеличения конверсии в соответствии с уравнением (4) величина r_1 должна уменьшаться, а r_2 увеличиваться. Ориентировочная оценка констант сополимеризации, проведенная для системы акриламид–ДМСК при конверсии около 75%, дает значения $r_1 = 0.18$ и $r_2 = 5.6$ [5].

При совместной полимеризации акриламида с ВП в ДМСО обе константы сополимеризации, определенные на малой глубине превращения, равны единице, что свидетельствует об одинаковой активности обоих сомономеров. Известно, что реакционная способность мономеров, определяющая константы сополимеризации, зависит от их способности образовывать комплексы с молекулами растворителя, в частности за счет водородных связей; кроме того, относительная активность мономеров и соответствующих им радикалов может изменяться в условиях совместной полимеризации в результате взаимодействия сомономеров [3, 4]. Некоторая разница в величинах констант сополимеризации акриламида и ВП в воде и в ДМСО, видимо, обусловлена различием в возможности образования комплексов между сомономерами и растворителем.

Зависимость общей скорости сополимеризации в водном растворе от состава мономерной смеси приведена на рис. 3. Скорость гомополимеризации акриламида выше скорости полимеризации ВП. При добавлении к акриlamиду второго сомономера скорость сополимеризации постепенно уменьшается. Найденные экспериментально значения скорости сополимеризации довольно хорошо согласуются со скоростями, рассчитанными по уравнению Абкина [7] с использованием констант сополимеризации, определенных на малых глубинах превращения. Такая же картина наблюдалась нами ранее для сополимеризации акриламида с ДМСК и ВСК-На.

Таким образом, при изучении совместной полимеризации водорастворимых мономеров в водном растворе нами получен на первый взгляд про-

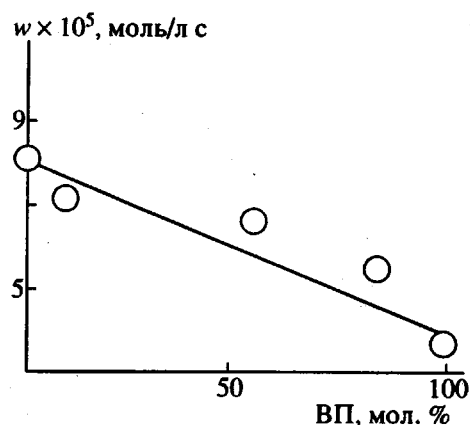


Рис. 3. Зависимость начальной скорости сополимеризации акриламида с ВП в воде от состава мономерной смеси. Суммарная концентрация мономеров 1 моль/л, концентрация персульфата калия 1×10^{-3} моль/л.

тиворечивый результат. С одной стороны, $r_1 r_2 = 1$, что характерно для идеальной виниловой сополимеризации, т.е. для систем, в которых отсутствуют какие-либо специфические взаимодействия. С другой стороны, эффективные значения констант сополимеризации изменяются в процессе реакции согласно уравнению (2). Трудно предположить, что реакционные способности участвующих в реакции сополимеризации сомономеров и радикалов меняются в ходе процесса. Однако указанное выше противоречие можно устранить, если предположить, что состав мономерной смеси различен в активной зоне полимеризации и вне ее. Причем в активной зоне поддерживается постоянное соотношение концентраций сомономеров. Такие закономерности, вероятно, являются специфической особенностью полимеризации водорастворимых мономеров в водных растворах. Гидрофобный характер основной полимерной цепи водорастворимых полимеров, по-видимому, приводит к возникновению в водном растворе различных ассоциатов типа мицелл, состоящих из гидрофобного ядра и гидрофильной внешней части. Такие ассоциаты предпочтительно сольбилизируют гидрофобные группировки. Образование подобного рода ассоциатов установлено экспериментально с помощью спектроскопических методов для сополимеров акриламида, содержащих очень малые количества (до 1%) гидрофобно-модифицированных звеньев акриламида [8]. На присутствие таких мицеллоподобных структур в водных растворах полиакриламида и некоторых других водорастворимых полимеров указывают также полученные нами ранее данные о неполной сольватации полимерных цепей в водных растворах [9].

Состав сополимеров (на самой начальной стадии реакции) определяется относительными реакционными способностями мономеров, т.е. константами сополимеризации. При совместной по-

лимеризации в водном растворе мономеров, обладающих различной гидрофобностью, в зависимости от состава сополимера будет образовываться тот или иной тип ассоциатов, который и будет определять внедрение в него определенных количеств сомономеров. Очевидно, что более гидрофобный ДМСК должен входить в эти ассоциаты легче, чем акриламид, поэтому его локальная концентрация вблизи активного центра будет выше, чем в исходной мономерной смеси. При увеличении количества полимера в растворе роль таких гидрофобных ассоциатов должна возрастать, что и приводит к наблюдаемому постоянству состава сополимера при изменении конверсии.

Несколько другая ситуация имеет место в системе акриламид–ВСК–Na. По своей гидрофильности указанные мономеры близки между собой, поэтому можно было думать, что в отличие от системы акриламид–ДМСК в данном случае состав мономерной смеси в полимерном клубке близок к среднему составу смеси. Следует иметь в виду, однако, что ВСК–Na в условиях проведения сополимеризации полностью ионизован и присутствует в виде свободных ионов, сольватированных молекулами воды. Данное обстоятельство должно затруднять вхождение заряженных винилсульфонатных анионов в гидрофобные ассоциаты, в связи с чем мономерная смесь в этих ассоциатах будет обогащена акриламидом по сравнению со средним составом мономерной смеси.

В системе акриламид–ВП оба сомономера также обладают одинаковой гидрофильностью. Поэтому состав мономерной смеси в полимерном клубке приблизительно такой же, как и средний состав смеси в объеме.

При сополимеризации акриламида с ВП в растворе в ДМСО гидрофобные взаимодействия отсутствуют, следовательно, отсутствуют и гидрофобные ассоциаты, поэтому состав мономерной смеси одинаков по всему объему реакционной смеси. Однако и в таком случае состав сополимера не меняется с конверсией, что связано с тем, что при сополимеризации в ДМСО константы сополимеризации для обоих мономеров равны единице.

Таким образом, нами установлено, что при сополимеризации водорастворимых мономеров в воде состав сополимера мало зависит от конверсии. Такое поведение обусловлено наличием в указанных системах гидрофобных взаимодействий и является, по-видимому, отличительной особенностью гомогенной сополимеризации в водных растворах. Недавно появились данные, подтверждающие это предположение. Действительно, независимость состава сополимера от конверсии была обнаружена и при совместной полимеризации ВП и диметилдиаллиламмоний хлорида в водном растворе. Несмотря на то, что скорости раздельной полимеризации этих мономеров очень сильно отличаются друг от друга, состав образующихся сополимеров остается постоянным вплоть до глубоких степеней превращения, и обе константы сополимеризации для этой пары сомономеров равны единице [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
2. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
3. Громов В.Ф., Хомиковский П.М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 1943.
4. Громов В.Ф., Бунз Е.В., Телешов Э.Н. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 530.
5. Громов В.Ф., Богачев Ю.С., Бунз Е.В., Журавлева И.Л., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 7.
6. Барабанова А.И., Громов В.Ф., Бунз Е.В., Богачев Ю.С., Козлова Н.В., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А., 1994. Т. 36. № 6. С. 901.
7. Абкин А.Д. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. № 3. С. 403.
8. McCormick C.L., Nonaka T., Johnson C.B. // Polymer. 1988. V. 29. № 4. P. 731.
9. Богачев Ю.С., Бунз Е.В., Громов В.Ф., Журавлева И.Л., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1464.
10. Топчиев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Тимофеева Л.М., Оппенгейм В.Д., Шашков А.С., Дрябкина А.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1242.

Features of Radical Copolymerization of Water-Soluble Monomers

V. F. Gromov, E. V. Bune, A. I. Barabanova, N. V. Kozlova, I. L. Zhuravleva, and E. N. Teleshov

Karpov Institute of Physical Chemistry
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – The radical copolymerization reactions of acrylamide (AA) with N-vinylpyrrolidone (VP) in water and DMSO were studied by NMR and Raman spectroscopies. The compositions of copolymers were determined at various degrees of conversion, and reactivity ratios were calculated. For the AA–VP copolymerization in water, the reactivity ratios calculated at small conversions are $r_1 = 1.2 \pm 0.2$ (for AA) and $r_2 = 0.8 \pm 0.2$; in DMSO, both constants are equal to unity. The composition of copolymers formed during the copolymerization in an aqueous solution did not vary until about a 70% conversion was reached. An analysis of the present results and previous data on the copolymerization of AA with other water-soluble monomers in aqueous solutions shows that the lack of dependence of the copolymer composition on conversion is a specific feature of systems under consideration, which is caused by hydrophobic interactions in aqueous polymer solutions.