

МИКРОГЕТЕРОФАЗНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛ-КАПРОЛАКТАМА С 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

Армель Парфе, В. А. Кузнецов, Г. В. Шаталов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 15.02.2011 г.

Аннотация. Микрогетерофазной сополимеризацией синтезированы устойчивые полимерные дисперсии с узким распределением частиц по размерам. Установлено, что размер частиц зависит от мольного соотношения сомономеров в полимеризационной системе. Исследована радикальная сополимеризация N-винилкапролактама с 1-винил-1,2,4-триазолом в растворе и вычислены константы относительной активности мономеров. Показано, что 1-винил-1,2,4-триазол обладает большей относительной активностью.

Ключевые слова: олимеризация, N-винилкапролактама, 1-винил-1,2,4-триазол, размер частиц.

Abstract. Mikroheterofaze copolymerization stable polymer dispersions with a narrow particle size distribution are synthesized. Particle size depends on the molar ratio of comonomers in the polymerization system has been established. Studied the radical copolymerization of N-vinylcaprolactam with 1-vinyl-1,2,4-triazole in the solution and calculate the constants of relative activity of monomers. It is shown that 1-vinyl-1,2,4-triazole has a higher relative activity.

Keywords: polymerization, N-vinylcaprolactam, 1-vinyl-1,2,4-triazole, particles size.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры на основе N-винильных мономеров, и, прежде всего, такие как N-винилпирролидон (ВП) и N-винилкапролактама (ВК), а также N-винилазолы (ВА) длительное время привлекают внимание исследователей [1—3].

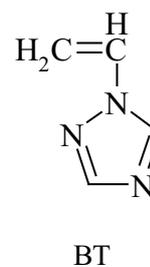
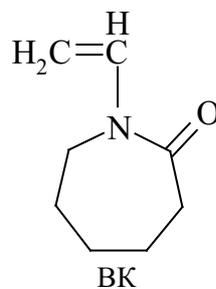
Гомо- и сополимеризацией ВП и ВК с ВА синтезированы высокомолекулярные соединения [4—6], которые, проявляя комплексообразующие свойства, способны образовывать термочувствительные водорастворимые полимерные системы. При повышении температуры в таких системах происходит фазовое разделение. Температура фазового разделения ($T_{ф.р.}$) водных растворов зависит от ряда факторов, в том числе, от природы сомономеров и состава сополимеров.

Области возможного практического использования рассматриваемых типов термочувствительных полимеров постоянно расширяются. Их применяют в качестве флокулянтов синтетических латексов [7,8], компонентов экстракционных систем [9,10]. Полимеры, выделяемые из раствора в виде отдельной фазы, могут быть востребованы при создании наноматериалов [6,11].

В связи с вышеизложенным, интерес представляют водорастворимые сополимеры ВК, способного к образованию термоосаждаемых полимеров,

с 1-винил-1,2,4-триазолом (ВТ), позволяющие получать гидрофильные высокомолекулярные соединения с комплексообразующими свойствами и химической стойкостью [12].

Данная работа посвящена изучению радикальной сополимеризации ВК с ВТ.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер ВК (Aldrich) с $T_{пл} = 33—34$ °С был дважды перегнан в вакууме ($T_{кип} = 92—93$ °С / 1 мм.рт.ст.). Сомономер ВТ, синтезированный по [16], имел $T_{кип} = 54—55$ °С / 8 мм.рт.ст., $n_D^{20} = 1,4635$.

Инициатор ДАК с $T_{пл} = 102—103$ °С перекристаллизован из этанола.

Растворители диоксан и ДМФА имели классификацию х.ч.

Сополимеризацию ВК с ВТ осуществляли в растворах диоксана и ДМФА, суммарная концентрация сомономеров составляла 1,0 моль/л, концентрация инициатора ДАК — $1,0 \times 10^{-2}$ моль/л при

температуре 60 °С. Соотношение сомономеров изменяли в пределах 0,1—0,9 мольных долей. Перед сополимеризацией смеси дегазировали многократным замораживанием жидким азотом. Полимеры выделяли из растворов высаживанием и последующим переосаждением смесью гексан-эфир (1 : 1), после чего сушили в вакууме при температуре 55—60 °С.

Микрогетерогенную полимеризацию осуществляли в водной среде в присутствии в качестве инициатора персульфата аммония при температуре 70 °С в количестве 1 масс. % по отношению к суммарной массе раствора. В качестве стабилизатора использовали поли-N-винил-N-метилацетамид (1 масс. % по отношению к суммарной массе раствора). Сомомеры и сшивающий агент (метилден-бис-акриламид) в виде толуольного раствора вводились в водный раствор диспергатора при интенсивном перемешивании в присутствии Ag. Затем в реакционную систему вводили водный раствор инициатора. По окончании процесса образовавшиеся частицы сополимера отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили в вакууме при 50 °С.

Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии и элементного анализа. Содержание звеньев ВК в сополимере находили по полосе поглощения 1630 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям амидной карбонильной группе, а звенья ВТ по полосе поглощения 1450 см⁻¹ [17], характерной для гетероцикла. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье преобразованием «Vertex 70» (Bruker). Константы сополимеризации рассчитывали, как и ранее [5], аналитическим методом.

Размер частиц определяли методом динамического светорассеяния на приборе «Photocor».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения полимерных сфер, которые могут быть использованы в качестве сорбентов, носителей бактериальных клеток требуется их водонерастворимость. В связи с этим осуществлена гетерофазная радикальная сополимеризация N-винилкапролактама с 1-винил-1,2,4-триазолом в присутствии в качестве сшивающего агента метилден-бис-акриламида. Стабилизатором эмульсии являлся поли-N-винил-N-метилацетамид (ПВМА). Известно, что отличительной особенностью высокомолекулярных поверхностно-активных веществ является длительное формирование адсорбционных слоев на межфазной границе. Поэтому при суспензионной полимеризации в

присутствии высокомолекулярных ПАВ реакционные системы неустойчивы и при малых степенях превращения мономера интенсивно протекает процесс коалесценции полимерно-мономерных частиц, приводя к образованию полимерных суспензий с широким распределением частиц по размерам.

Исследование гетерофазной сополимеризации ВК с ВТ с различным их соотношением показало, что в присутствии ПВМА образуются устойчивые дисперсии с узким распределением частиц по размерам (1,0—3,0 мкм). Образование устойчивых дисперсий можно объяснить тем, что процесс проводился в области высоких концентраций ПВМА, что обеспечивает его значительное содержание в зоне адсорбционных слоев полимерно-мономерных частиц, начиная с низких конверсий сомономеров. Это обуславливает комплексообразование ПВМА с полимерно-мономерными частицами. Помимо этого, дополнительным фактором устойчивости является, вероятно, электростатический за счет взаимодействия основного атома азота ПВМА с образующимися при распаде персульфата аммония использованный в качестве инициатора ДАК уже на начальных стадиях процесса происходила коалесценция полимерно-мономерных частиц, что приводило к выделению последних в отдельную фазу.

Установлено, что размер частиц зависит от соотношения сомономеров в полимеризационной системе. С увеличением доли ВК в полимеризационной системе размер частиц снижается. Так, при соотношении ВК:ВТ 2:8 размер частиц составил 2,87±0,05; 5:5—2,45±0,04; 8:2—1,65±0,06. Выявленная зависимость может быть объяснена, по-видимому, большим по сравнению с ВТ сродством толуола с ВК, что способствует большей степени диспергирования при прочих ранних условиях.

Радикальная сополимеризация ВК с ВТ (M₁), проведенная в растворах диоксана и ДМФА при термоинициировании в присутствии ДАК, протекает гомофазно. Полученные данные о составе сополимеров, определенные двумя методами, хорошо согласуются (в пределах ошибки 5—7%) между собой. Зависимость состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси приведена на рис. 1. Рассчитанные аналитическим методом константы сополимеризации составляют $r_1 = 1,715 \pm 0,378$ и $r_2 = 0,830 \pm 0,079$. Из расчета величин отношения активности мономеров к радикалам $1/r_1 = 0,583$ и $1/r_2 = 1,205$ следует, что в ходе сополимеризации макрорадикал с концевым звеном ВТ реагирует с большей скоростью с мономером ВТ, чем ВК. Ве-

личина $r_1 \times r_2$, равная 1,423 свидетельствует о низкой вероятности чередования звеньев в сополимере. Выявленная большая относительная активность ВТ обусловлена, по-видимому, стерическими препятствиями объемного цикла ВК. Известны [3] величины констант сополимеризации ВК с 1-винил-1,2,3-триазолом, которые равны $0,55 \pm 0,03$ и $0,76 \pm 0,04$, соответственно. Выявленное существенное различие в величинах константы сополимеризации 1-винил-1,2,3-триазола и ВТ при близких значениях константы для ВК объясняется различным расположением атомов азота в триазольном заместителе. Большая относительная активность ВТ по сравнению с 1-винил-1,2,3-триазолом связана с тем, что 1,2,4-триазольный цикл характеризуется в большей степени равномерным распределением электронной плотности цикла и, как следствие, большей электрооцепторностью циклического заместителя.

Значения молекулярных масс сополимеров оценивали косвенно по данным характеристической вязкости. Найдено, что величины характеристической вязкости образцов полученных в растворе диоксана при разных соотношениях сомономерных звеньев изменяются мало и лежат в интервале 0,10—0,15 дл/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кири Ю. Э. Поли-N-винилпирролидон и другие N-виниламиды. М.: Наука, 1998.

2. Шаглаева Н. С. Сопolíмеры N- и C-винилзамещенных производных азотсодержащих гетероциклов акрил- и метакриламидов / автореф. дисс. На соискание ученой степени доктора хим. наук, Иркутск, 2003.

3. Кузнецов В. А. Радикальная полимеризация N-виниловых мономеров с азотсодержащими циклическими заместителями и свойства их водных растворов / Диссертация на соискание ученой степени доктора хим. наук, Москва, 2007.

4. Шаталов Г. В., Вережников В. Н., Плаксицкая и др. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т.48. №6. С. 892.

5. Шаталов Г. В., Чурилина Е. В., Кузнецов В. А., Вережников В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т.49. №3. С. 542.

6. Нахманович Б. И., Пакуро Н. И., Ахметова Е. И. и др. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т.49. №5. С. 941.

7. Вережников В. Н., Шаталов Г. В., Чурилина Е. В., Пояркова Т. Н. // Коллоидный журн. 2004. Т.66. №2. С. 170.

8. Шаталов Г. В., Вережников В. Н., Чурилина Е. В., Кузнецов В. А., Пояркова Т. Н. // Журн. прикл. химии. 2003. Т.76. Вып.11. С. 1890.

9. Чурилина Е. В., Коренман Я. И., Суханов П. Т. и др. // Журн. прикл. химии. 2008. Т.81. №4. С. 690.

10. Чурилина Е. В., Суханов П. Т., Коренман Я. И. и др. // Хим. технология. 2009. №10. С. 591.

11. Литманович О. Е., Литманович А. А., Папицов И. М. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т.42. №9. С. 1602—1603.

12. Анненков В. В., Мазяр Н. Л., Круглова В. А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т.43. №8. С. 1308.

Армель Парфе — аспирант кафедры высокомолекулярных соединений Воронежского государственного университета, тел.: (473) 2208956, e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Кузнецов Вячеслав Алексеевич — д.х.н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений Воронежского государственного университета, тел.: (473) 2208956, e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Шаталов Геннадий Валентинович — д.х.н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений Воронежского государственного университета, тел.: (473) 2208956, e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Armel Parfe — Phd chair of polymer science and colloids, tel.: (473)2208956, e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Kuznetsov Vyacheslav A. — doctor of science, associative professor chair of polymer science and colloids, tel.: (473)2208956, e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Shatalov Gennady V. — doctor of science, professor chair of polymer science and colloids, tel.: (473)2208956, e-mail: chhml158@chem.vsu.ru