

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛ-КАПРОЛАКТАМА С 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ И ТЕМПЕРАТУРА(pH)-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ

© 2015 В. А. Кузнецов, Л. А. Парфэ, Г. В. Шаталов, П. О. Кушев

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com

Поступила в редакцию 08.04.2015 г.

Аннотация. Исследована радикальная сополимеризация N-винилкапролактама с 1-винил-1,2,4-триазолом в растворе. Изучены зависимость температуры фазового разделения и килотно-основные свойства водных растворов сополимеров от их состава.

Ключевые слова: N-винилкапролактан, 1-винил-1,2,4-триазол, температура фазового разделения, радикальная сополимеризация.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры на основе N-винильных мономеров, и, прежде всего, такие как N-винилпирролидон (ВП) и N-винилкапролактан (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.

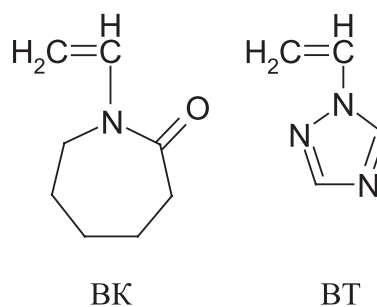
Области возможного практического использования рассматриваемых типов термочувствительных полимеров постоянно расширяются. Их применяют в качестве флокулянтов синтетических латексов [7, 8], компонентов экстракционных систем [9, 10, 11]. Полимеры, выделяемые из раствора в виде отдельной фазы, могут быть востребованы при создании наноматериалов [6, 12].

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 со-

единения с комплексообразующими свойствами и химической стойкостью [13].

Как известно, поливинилазолы и, в частности, поливинил-1,2,4-триазол обладают уникальными свойствами за счет сочетания донорных свойств, обусловленных наличием неподеленной пары электронов на «пиридиновом» атоме азота и акцепторных, поскольку π -система гетероцикла электрононасыщенна [3, 14, 15].

Данная работа посвящена изучению радикальной сополимеризации ВК с ВТ



и исследованию термочувствительных и кислотно-основных свойств водных растворов полимеров на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер ВК (Aldrich) с $T_{пл} = 33—34$ °C был дважды перегнан в вакууме ($T_{кип} = 92—93$ °C/1 мм.рт.ст.). Сомономер ВТ, синтезированный по [16], имел $T_{кип} = 54—55$ °C/8 мм.рт.ст., $n_D^{20} = 1.4635$.

Инициатор ДАК с $T_{\text{пл}} = 102\text{—}103\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 — $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 $55\text{—}60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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 преобразователем «Vertex 70» (Bruker). Константы сополимеризации рассчитывали, как и ранее [5], аналитическим методом.

Температуру фазового разделения ($T_{\text{ф.р.}}$) определяли турбидиметрическим методом на нефелометре НФМ. Значения $T_{\text{ф.р.}}$ находили на полувысоте кривых зависимости мутность—температура, как в работе [7].

Относительную вязкость растворов сополимеров определяли при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вискозиметре Уббелюде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикальная сополимеризация ВК с ВТ (M_1), 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. 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. Величина $r_1 \cdot r_2$, 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 ± 0.03 и 0.76 ± 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 электроноакцепторностью 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.

Учитывая способность ПВК к термоосаждению из водных растворов, исследована зависимость $T_{\text{ф.р.}}$ растворов сополимеров ВК-ВТ от содержания звеньев ВТ. Как видно на рис. 1, увеличение звеньев ВТ приводит к возрастанию значений $T_{\text{ф.р.}}$. При содержании звеньев ВТ 0.6 мольных долей и более,

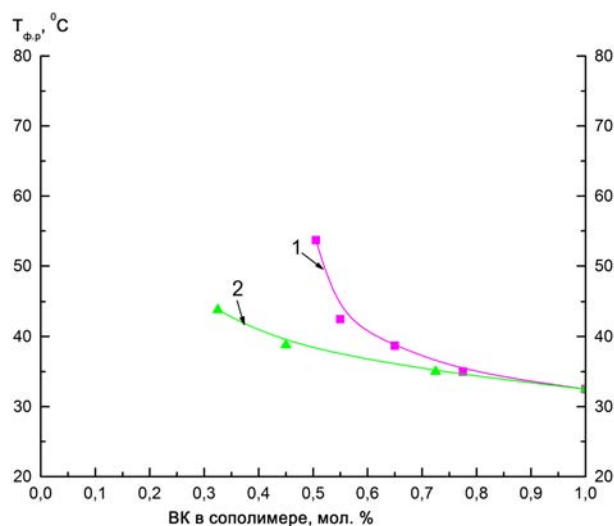
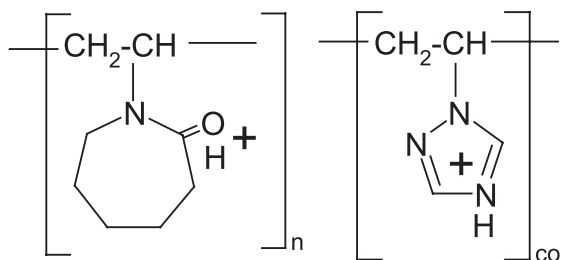


Рис. 1. Зависимость температуры фазового разделения водных растворов сополимеров ВТ-ВК от содержания звеньев ВТ (m_1). Концентрация сополимеров:

1 — 1%; 2 — 0.1 %

водные растворы сополимеров утрачивают термочувствительные свойства. Это объясняется увеличением гидрофильности макроцепи за счет возрастания содержания триазольных заместителей, способствующих большей стабилизации полимер-гидратной оболочки.

Способность к комплексообразованию полимеров ряда поли-N-виниламидов и поли-N-винилазолов является одной из важнейших характеристик. Комплексообразование сополимеров ВК-ВТ может осуществляться как за счет капролактамового цикла, содержащего полярную >C=O группу, так и 1,2,4-триазольного, который сочетает донорные свойства, обусловленные наличием неподеленной пары электронов на «пиридиновом» атоме азота, и акцепторные, поскольку π-система гетероцикла электрононасыщенна [1, 13]. Данные потенциометрического титрования водных растворов сополимеров ВК-ВТ раствором HCl позволяют заключить, что присоединение H⁺ идет к «пиридиновому» атому азота звеньев ВТ и атому кислорода карбонильной группы капролактамового цикла. Это следует из кривых зависимости pH от концентрации HCl (рис. 2) для сополимеров, которые лежат выше, чем для соответствующей концентрации кислоты в воде, что указывает на присоединение протона по схеме:



В то же время, в присутствии NaCl более предпочтительно взаимодействие «пиридинового» атома азота с катионами Na⁺, на что указывает кривая 4 (рис. 2), лежащая ниже по сравнению с кривой 1 для водного раствора сополимера. Полученные данные для сополимеров ВК-ВТ согласуются с результатами изучения гомополимеров N-винилазолов методом потенциометрического титрования [14]. Сравнение кривых зависимости pH растворов сополимеров от концентрации кислоты при различном содержании звеньев ВТ (рис. 2) показало, что с увеличением содержания триазольных заместителей снижение величины pH происходит более монотонно. Это объясняется большим расходом HCl на протонизацию «пиридинового» атома азота триазольного цикла.

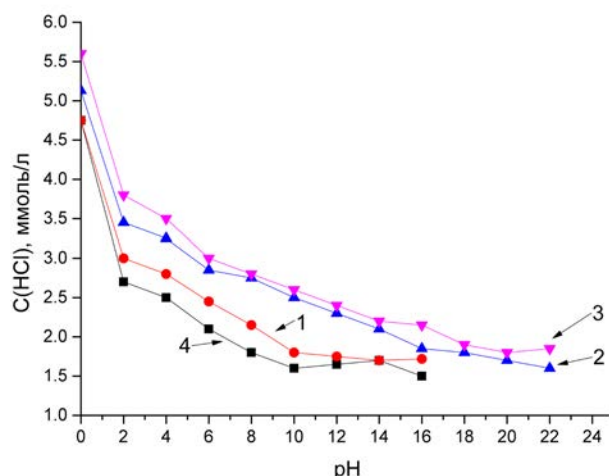


Рис. 2. Зависимость pH водных растворов сополимеров ВТ-ВК от концентрации HCl:

1 — 0.36 мол. долей ВТ; 2 — 0.44 мол. долей ВТ; 3 — 0.60 мол. долей ВТ; 4 — 0.36 мол. долей ВТ в присутствии 0.1 М NaCl

Исследование величины приведенной вязкости растворов сополимеров в зависимости от величины pH раствора (рис. 3) указывает на увеличение приведенной вязкости с уменьшением pH. При этом

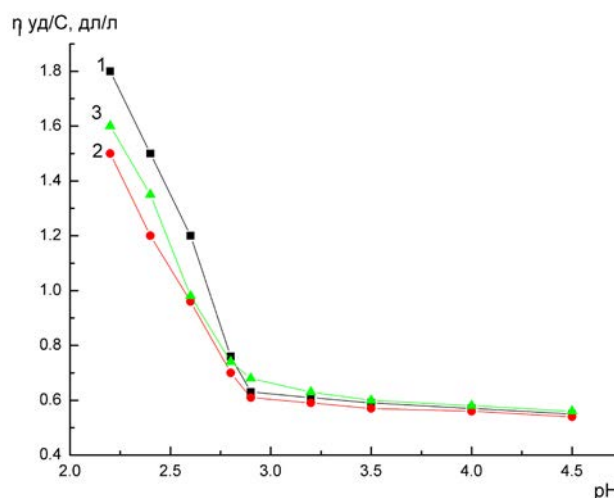


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости водного раствора сополимера ВТ-ВК от pH раствора:

1 — 0.36 мол. долей ВТ; 2 — 0.44 мол. долей ВТ; 3 — 0.60 мол. долей ВТ (концентрация сополимера 0.2 г/дл)

в области pH=2.7 происходит резкое ее возрастание, что свидетельствует о росте линейного размера полимерных клубков. Это можно объяснить тем, что первоначально в присутствии небольшого количества HCl происходит протонирование только за счет «пиридинового» атома азота триа-

зольного заместителя. В дальнейшем при достижении некоторой критической концентрации кислоты начинается протонирование стерически менее доступного атома кислорода карбонильной группы капролактаманного заместителя, приводящее к резкому росту линейных размеров полимерного клубка. Сравнивая кривые (рис. 3) для сополимеров различного состава видно, что с увеличением содержания звеньев VT участок, соответствующий резкому возрастанию величины приведенной вязкости, смещается в область более низких значений pH. Это подтверждает предположение о том, что резкое увеличение размеров полимерного клубка связано с протонированием стерически менее доступного атома кислорода карбонильной группы. Исследование влияния pH раствора на $T_{ф.р.}$ показало, что с увеличением концентрации HCl ее значение резко возрастает, и в области pH=2.7 сополимеры не термоосаждаемы вплоть до температуры кипения растворов. Это позволяет заключить, что, с одной стороны, присутствие HCl способствует стабилизации полимер-гидратного комплекса за счет упрочения водородных связей. С другой, силы электростатического отталкивания, возникающие в результате протонирования боковых заместителей макромолекул, приводят к изменению конформации клубка, препятствующей фазовому разделению.

Таким образом, изучаемые сополимеры можно рассматривать как слабые амфотерные полиэлектролиты, кислотно-основные свойства которых обусловлены донорностью «пиридинового» атома азота и, в меньшей степени, атома кислорода карбонильной группы капролактаманного цикла, и акцепторностью π -системы триазольного заместителя.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 1296.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирш Ю. Э. *Поли-N-винилпирролидон и другие N-виниламиды*. М.: Наука, 1998, 252 с.
2. Шаглаева Н. С. *Сополимеры N- и C-винилзамещенных производных азотсодержащих гетероциклов акрил- и метакриламинов*. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук, Иркутск, 2003.
3. Кузнецов В. А. *Радикальная полимеризация N-виниловых мономеров с азотсодержащими циклическими заместителями и свойства их водных растворов*. Дис. ... д-ра 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. Быковский Д. В., Кузнецов В. А., Мокшина Н. Я., Пояркова Т. Н., Шаталов Г. В. // *Известия ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология*, 2014, № 7, с. 71—77.
12. Литманович О. Е., Литманович А. А., Паписов И. М. // *Высокомолек. соед. Б.*, 2005, т. 42, № 9, с. 1602—1603.
13. Анненков В. В., Мазяр Н. Л., Круглова В. А. // *Высокомолек. соед. А.*, 2001, т. 43, № 8, с. 1308.
14. Анненков В. В. *Реакции комплексообразования с участием поливинилазолов*. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук, Иркутск, 2001.
15. Шаталов Г. В. *Мономеры и полимеры с азольными и азиновыми циклами*. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. 176 с.
16. Кижняев В. Н., Покатилов Ф. А., Цыпина Н. А. и др. // *Журн. орг. хим.*, 2002, т. 38, № 7, с. 1099.
17. Ермакова Т. Г., Кузнецова Н. П., Анненков В. В. // *Журн. прикл. Химии*, 1999, т. 72, вып. 6, с. 1004.

RADICAL COPOLYMERIZATION OF N-VINYLCAPROLACTAM WITH 1-VINYL-1,2,4-TRIAZOLE AND TEMPERATURE(pH)-SENSITIVE PROPERTIES OF COPOLYMERS AQUEOUS SOLUTION PROPERTIES

© 2015 V. A. Kuznetsov, Lueth A. Parfe, G. V. Shatalov, P. O. Kushchev

Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia

e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com

Received 08.04.2015

Abstract. Radical copolymerization of N-vinylcaprolactam with 1-vinyl-1,2,4-triazole in the solution are investigated and calculate the constant-inflammation activity with respect to the monomers. A 1-vinyl-1,2,4-triazole has greater relative activity. Found that aqueous solutions of the copolymers have higher phase separation temperature compared with a solution of poly-N-vinylcaprolactam. The effect of the amount of added HCl to pH, reduced viscosity of solutions of copolymers depending on the molar ratio of copolymer units. It was shown that the copolymers exhibit the properties of the weak amphoteric polyelectrolytes.

Keywords: N-vinylcaprolactam, 1-vinyl-1,2,4-triazole, phase separation temperature, radical copolymerization.

REFERENCES

1. Kirsh Yu. E. *Poli-N-vinilpirrolidon i drugie N-vinilamidy* [Poly-N-vinylpyrrolidone, and other N-vinylamides]. Moscow, Nauka Publ., 1998, 252 p.
2. Shaglaeva N. S. *Sopolimery N- i S-vinilzameshchennykh proiz-vodnykh azotsoderzhashchikh geterotsiklov akril- i metakrilamidov*. Avtoref. Diss dokt. khim. nauk [Copolymers of N- and C-vinyl-substituted derivatives of nitrogen-containing heterocyclic acrylamides and metakrilamidov. Abstract dr. chem. sci. diss.]. Irkutsk, 2003.
3. Kuznetsov V. A. *Radikal'naya polimerizatsiya N-vinilovykh mo-nomerov s azotsoderzhashchimi tsiklicheskimi zamestitelyami i svoistva ikh vodnykh rastvorov*. Diss. dokt. khim. nauk [Radical polymerisation of N-vinyl monomers having nitrogen-containing cyclic substituents and the properties of their aqueous solutions. Dr. chem. sci. diss.] Moscow, 2007.
4. Shatalov G. V., Verezhnikov V. N., Plaksitskaya i dr. *Vysokomolek. soed. A* [Polymer Science Series A], 2006, vol. 48, no. 6, pp. 563—568. DOI:10.1134/S0965545X06060022
5. Shatalov G. V., Churilina E. V., Kuznetsov V. A., Verezhnikov V. N. *Vysokomolek. soed. B* [Polymer Science Series B], 2007, vol. 49, no. 3—4, pp. 57—60. DOI:10.1134/S156090407030013
6. Nakhmanovich B. I., Pakuro N. I., Akhmetova E. I. i dr. *Vysokomolek. soed. B* [Polymer Science, series B], 2007, vol. 49, no. 5, p. 941.
7. Verezhnikov V. N., Shatalov G. V., Churilina E. V., Poyarkova T. N. *Kolloidnyi zhurnal* [Colloid Journal], 2004, vol. 66, no. 2, p. 170.
8. Shatalov G. V., Verezhnikov V. N., Churilina E. V., Kuznetsov V. A., Poyarkova T. N. *Zhurn. prikl. khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2003, vol. 76, no. 11, p. 1890.
9. Churilina E. V., Korenman Ya. I., Sukhanov P. T. i dr. *Zhurn. prikl. khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2008, vol. 81, no. 4, p. 690.
10. Churilina E. V., Sukhanov P. T., Korenman Ya. I. i dr. *Khim. tekhnologiya*, 2009, no. 10, p. 591.
11. Bykovskii D. V., Kuznetsov V. A., Mokshina N. Ya., Poyarkova T. N., Shatalov G. V. *Izvestiya VU-Zov. Ser. Khimiya i khim.tekhnologiya* [Chemistry and Chemical Technology], 2014, no. 7, p. 71—77.
12. Litmanovich O. E., Litmanovich A. A., Papisov I. M. *Vysokomolek. soed. B* [Polymer Science Series B], 2005, vol. 42, no. 9, p. 1602—1603.
13. Annenkov V. V., Mazyar N. L., Kruglova V. A. *Vysokomolek. soed. A* [Polymer Science Series A], 2001, vol. 43, no. 8, p. 1308.
14. Annenkov V. V. *Reaktsii kompleksobrazovaniya s uchastiem po-livinilazolov*. Avtoref. Diss dokt. khim. nauk [Complexation reactions of polyvinylazoles. Abstract dr. chem. sci. diss.]. Irkutsk, 2001.
15. Shatalov G. V. *Monomery i polimery s azol'nymi i azinovymi tsiklami*. Voronezh, VGU Publ., 1984. 176 p.
16. Kizhnyaev V. N., Pokatilov F. A., Tsykina N. A. i dr. *Zhurn. org. khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 2002, vol. 38, no. 7, p. 1099.
17. Ermakova T. G., Kuznetsova N. P., Annenkov V. V. *Zhurn. prikl. khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 1999, vol. 72, no. 6, p. 1004.

Кузнецов Вячеслав Алексеевич — д. х. н., профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет, тел.: +7(473) 2208956, e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com

Парфэ Лют Армель — аспирант химического факультета, Воронежский государственный университет, тел.: +7 (473) 2208956

Шаталов Геннадий Валентинович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет, тел.: +7 (473) 2208956

Кущев Петр Олегович — аспирант химического факультета, Воронежский государственный университет, тел.: +7 (473)2208956

Kuznetsov Vyacheslav A. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor of Polymer Sciences and Colloids Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208956, e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com

Parfe Lueth A. — post graduate Student of Chemical Faculty, Voronezh State University; e-mail: vms159@mail.ru

Shatalov Gennady V. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of Polymer Sciences and Colloids Department, Voronezh State University; e-mail: vms159@mail.ru

Kushchev Petr O. — post graduate Student of Chemical Faculty, Voronezh State University; e-mail: peter.kushev@gmail.com