

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.64:547.973

СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛАМИДА С N,N-ДИЭТИЛАКРИЛАМИДОМ, ОБЛАДАЮЩИЕ НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СМЕШЕНИЯ

В.А. Синани, Н.О. Коробова, С.Н. Попович, И.В. Обыденнова

(кафедра высокомолекулярных соединений)

Синтезирован ряд линейных статистических сополимеров акриламида с N,N-диэтилакриламидом, определены их состав и величины относительных активностей мономеров в реакциях радикальной сополимеризации ($r_1 = 0,019 \pm 0,002$, $r_2 = 1,242 \pm 0,125$), изучены их молекулярные характеристики и оценена микроструктура цепей сополимеров. Показано, что значение нижней критической температуры смешения водных растворов сополимеров зависит от количества звеньев замещенного акриламида и характера их распределения в макромолекулах.

Системы термонаправленного транспорта, основанные на использовании гомополимеров, водные растворы которых претерпевают фазовый переход при повышении температуры (полимеры с нижней критической температурой смешения (НКТС) изучаются в настоящее время достаточно широко [1–3]. Так, для гомополимеров N-замещенных акриламидов было установлено [4], что взаимная растворимость компонентов системы полимер — растворитель вне области температур неограниченного растворения становится ограниченной и происходит разделение раствора на две жидкие фазы, сосуществующие в равновесии. При этом каждая фаза представляет собой насыщенный раствор одного компонента в другом, а состав сосуществующих фаз определяется равенством химических потенциалов компонентов. Менее изучены сополимеры N-замещенных акриламидов с виниловыми сомономерами, хотя можно полагать, что введение в макромолекулы поли-N-замещенных акриламидов звеньев, имеющих иное химическое строение, может существенно сказаться на свойствах таких систем, в частности на положении НКТС их водных растворов. В этой связи целью данной работы явилось изучение особенностей процесса сополимеризации N,N-диэтилакриламида (ДЭА) с акриламидом (АА) и свойств образующихся сополимеров.

Результаты и их обсуждение

Сополимеризация ДЭА с АА в водных растворах в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы ПС — ТМЭДА при 20° приводит к образованию линейных сополимеров с молекулярной массой $(2–4) \cdot 10^4$. Для определения состава образующихся сополимеров был использован метод ПМР-спектроскопии. Из приведенного на рис. 1 спектра продукта сополимеризации смеси 5 мол.% АА с 95 мол.% ДЭА видно, что звеньям ДЭА отвечают пики, локализующиеся при 3,4 (4Н, $-\text{CH}_2-\text{N}$), 2,6 (1Н, $-\text{CH}$ -цепи), 1,7 (2Н,

за площади пиков, соответствующих звеньям ДЭА. Данные по составу исходных мономерных смесей и составу сополимеров приведены в табл. 1.

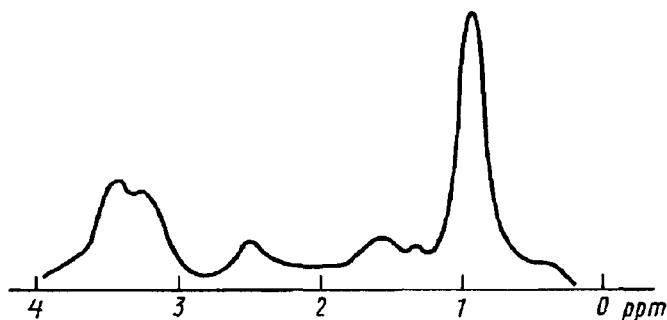


Рис. 1. Фрагмент ПМР-спектра 1%-го раствора продукта сополимеризации 5 мол.% АА с 95 мол.% ДЭА в D₂O

Как видно из таблицы, в процессе сополимеризации наблюдается обогащение сополимеров звеньями АА, что говорит о его более высокой реакционной способности. Определенные методом Файнмана—Росса [5] при конверсии 5–7% величины констант сополимеризации составили $0,019 \pm 0,002$ (r_1) и $1,242 \pm 0,125$ (r_2). Трудно предположить, что такое сильное различие величин относительной активности сомономеров определяется строением алкильных концевых радикалов: из схемы Q-e Алфрея—Прайса следовало бы ожидать значений r_1 и $r_2 \sim 1$. Следовательно, наблюдаемые экспериментально значения r_1 и r_2 связаны не с кинетическими, а скорее с диффузионными затруднениями реакции роста цепи.

Известно, что процессы диффузии компонентов бинарных систем сополимер — сомомеры оказывают существенное влияние на протекание реакций гомо- и сополимеризаций при глубоких степенях превращения [6].

Диффузия каждого из сомономеров в матрицу сополимера может осложняться специфической

Таблица 1

Состав исходных мономерных смесей ДЭА (M₁) и АА (M₂) и составы их сополимеров

Состав исходной мономерной смеси, мол. %		[M ₁]/[M ₂]	Состав сополимера, мол. %		[m ₁]/[m ₂]
ДЭА	АА		ДЭА	АА	
0	100,0	—	0	100	—
1,0	99,0	0,01	0,4	99,6	0,004
3,0	97,0	0,03	1,9	98,1	0,019
5,0	95,0	0,05	3,8	96,2	0,039
10,0	90,0	0,11	7,9	92,1	0,086
20,0	80,0	0,25	9,9	91,9	0,110
50,0	50,0	1,00	23,2	76,8	0,429
60,0	40,0	1,50	26,4	73,6	0,437
75,0	25,0	3,00	34,7	65,3	0,531
90,0	10,0	9,00	50,0	50,0	0,565
95,0	5,0	19,0	60,2	39,8	0,645
100,0	0	—	100,0	0	—

тому, что локальная концентрация мономеров вблизи активного центра растущего радикала будет отличаться от среднего состава реакционной смеси (в пересчете на весь объем).

В ряде работ были предприняты попытки объяснить экспериментально наблюдаемые отклонения в кинетике сополимеризации некоторых систем от модели Майо—Льюиса [7]. В основе построения полуэмпирических моделей, позволяющих отыскать критерий, описывающий отклонения от классической схемы сополимеризации, лежит единственный физический принцип: вероятность отклонения тем больше, чем меньше термодинамическое сродство компонентов мономерной смеси к матрице сополимера [8, 9]. В качестве причин отклонений рассматривались такие термодинамические характеристики систем, как энтальпия смешения мономеров $\Delta H_{см}^0$ [10], избыточная энергия смешения компонентов растворителя Гиббса [11] и др. В то же время отклонения могут быть вызваны и различием химического сродства сомономеров к полимерной матрице, в частности специфической сорбцией одного или обоих сомономеров матрицей сополимера.

Для проверки этого предположения был проведен следующий эксперимент. Образец ПАА был помещен в один из жидких сомономеров (ДЭА) на 2 недели. За это время не только не произошло растворения полимера, но даже не наблюдалось какого-либо заметного его набухания. Этот факт

фрагментов полимерной цепи, обогащенной звеньями АА, что и объясняет аномально низкое значение $r_1 = 0,019$.

Зная величины констант сополимеризации r_1 и r_2 , а также состав исходных мономерных смесей $X=[M_1]/[M_2]$, можно описать микроструктуру цепей продуктов сополимеризации, формально используя известный математический аппарат [12]. С учетом того, что при сополимеризации вероятность присоединения звена M₁ или M₂ определяется природой концевой звена (концевая модель), были рассчитаны переходные вероятности средних длин блоков (\bar{V}), состоящих из звеньев ДЭА, которые и характеризуют микроструктуру цепей сополимеров. Зависимость параметра \bar{V} от количества ДЭА в исходной мономерной смеси приведена на рис. 2. Как видно, при использовании сомономеров в соотношении [M₁]/[M₂] меньшем, чем 10:3, в сополимере преимущественно содержатся единичные звенья ДЭА. Значительные же количества их блоков появляются при большем соотношении [M₁]/[M₂], т. е. в сополимерах, содержащих более 30 мол.% звеньев ДЭА (менее 70 мол.% АА).

Изменение состава сополимеров и микроструктуры их цепей сказывается на положении НКТС их водных растворов (табл. 2). Так, НКТС 1%-х водных растворов ПДЭА и сополимеров ДЭА с 1 — 30 мол.% АА практически постоянны и не зависят от количества звеньев АА в сополимере, тогда как при увеличении содержания звеньев АА до 80 мол.% наблюдается существенное возрастание НКТС, а при повышении содержания звеньев АА до 90 мол.% положение НКТС возрастает вплоть до точки кипения растворителя (воды) (рис. 2).

Фазовое разделение в точке НКТС можно охарактеризовать как полностью обратимый переход клубок — глобула, в котором при температуре ниже НКТС макромолекулы находятся в состоянии сольватированных беспорядочно расположенных клубков, вблизи НКТС — в виде агрегатов

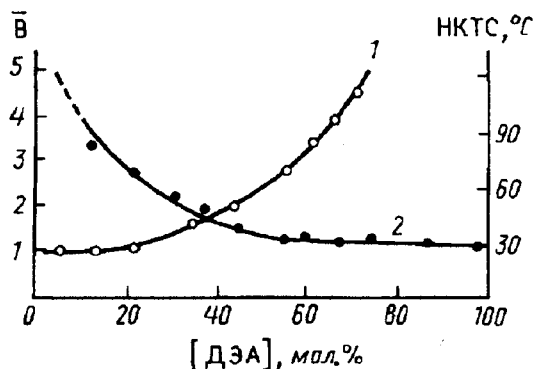


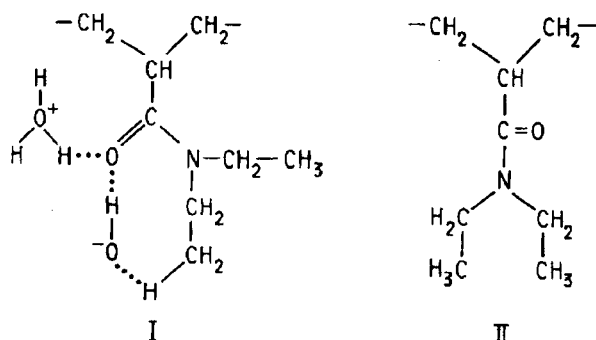
Таблица 2

Зависимость НКТС водных растворов сополимеров АА—ДЭА от их состава и концентрации

Состав сополимера, мол. %		НКТС, °С ± 0,1°			
		Концентрация раствора сополимера в воде, мас. %			
ДЭА	АА	0,1	0,5	1,0	2,0
100,0	0	30,9	29,5	26,0	27,8
80,6	19,4	35,5	34,0	35,8	35,9
55,4	44,6	39,4	38,5	40,5	41,5
50,0	50,0	44,6	45,6	45,8	47,2
39,8	60,2	54,5	52,0	52,0	53,7
26,4	73,6	67,5	65,0	66,5	66,7
9,9	91,8	92,5	91,5	91,7	91,7
0	100,0	—	—	—	—

отдельных цепей, образованных за счет взаимодействий гидрофобных групп, а выше НКТС переходят в состояние плотно упакованных глобулярных частиц.

Ранее было показано [13], что в водных растворах ПДЭА существует равновесие как минимум между двумя конформационными состояниями мономерных звеньев, одно из которых определяет растворимость полимера (структура I), а другое — его фазовое расслоение (структура II):



С другой стороны, в водных растворах ПАА наблюдается внутримолекулярное водородное связывание между амидными группами соседних звеньев, приводящее к скручиванию основной цепи [14], причем четкая граница между гидрофобными и гидрофильными частями полимера отсутствует. Повышение температуры такой системы приводит

Таким образом, введение звеньев АА в гомополимер ДЭА уменьшает относительное содержание гидрофобных групп, затрудняет взаимодействие алкильных радикалов и увеличивает количество водородных связей, образующихся между амидными группами (содержащимися в каждом мономерном звене сополимера) пропорционально доле звеньев АА. При этом образование структур типа II существенно затруднено при единичном характере распределения звеньев ДЭА в сополимере (отсюда резкое повышение НКТС), облегчено при появлении блоков звеньев ДЭА (снижение НКТС) и так же легко, как в гомополимере ДЭА, осуществляется в сополимерах с невысоким содержанием звеньев АА (независимость НКТС от состава сополимеров).

Экспериментальная часть

В работе использовали дважды перегнанный N,N-диэтилакриламид (ДЭА) с $T_{\text{кип}} = 86^\circ\text{C}/10$ мм рт. ст. и перекристаллизованный из хлороформа акриламид с $T_{\text{пл}} = 83\text{--}85^\circ$. Радикальную полимеризацию и сополимеризацию ДЭА с АА проводили в водных растворах при 20° , используя окислительно-восстановительную иницирующую систему, состоящую из эквимольной смеси персульфата аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина (ПС—ТМЭДА), взятую в количестве 0,1% от массы сомономеров. Полимеризаты высушивали лиофильно, а сополимеры переосаждали n-гексаном из смеси тетрагидрофурана с ацетоном. Состав сополимеров определяли с помощью метода протонного ядерного магнитного резонанса (ПМР), снимая ПМР-спектры 1%-х растворов сополимеров в D_2O на спектрометре АМ-300 (Bruker, ФРГ). Относительные реакционные способности ДЭА и АА в реакциях радикальной сополимеризации при 5 — 7%-й конверсии рассчитывали по методу Файнмана—Росса [5], используя уравнение

$$F/f(f-1) = r_1(F^2/f) - r_2,$$

где $F = [M_1]/[M_2]$ — мольное соотношение сомономеров в исходной смеси, а $f = [m_1]/[m_2]$ — мольный состав сополимера. В координатах $X = F^2/f$ и $Y = F/f(f-1)$ зависимость представляется прямой, отсекающей на оси ординат величину r_2 , угловой коэффициент которой дает значение r_1 . Точность определения констант сополимеризации оценивали методом наименьших квадратов. Молекулярные массы сополимеров определяли методом гелепроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе GPC-2 (Waters-400, США) с адсорбционным детектором ($\lambda = 254$ нм).

полимеров определяли по кривым зависимости степени пропускания растворов ($\lambda = 500$ нм) от температуры в кюветах толщиной 1 см на спектрофотометре *Hitachi U-3410* с терморегулируе-

мой приставкой. Скорость нагрева составляла 1 град/мин.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Код проекта 95-03-09837а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ito S., Hirasa O., Yamauchi A.* // *Kobunshi Ronbunshu.* 1989. **46.** P. 427.
2. *Joah S., Molani G., Maximiu S.* // *Eur. Polym. J.* 1979. **15.** P. 667.
3. *Valuev L.I., Zefirova O.N., Obydenнова I.V., Plate N.A.* // *J. Bioactiv. Compatible Polym.* 1994. **9.** P. 55.
4. *Hocker H., Blake G.F., Flory P.* // *Trans. Faraday Soc.* 1971. **67.** P. 2251.
5. *Эзриелев А.И., Брохина Э.О., Роскин Е.С.* // *Высокомолек. соед.* 1969. **11-А.** С. 1670.
6. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М., 1987.
7. *Семчиков Ю.Д., Смирнова Н.А., Шерстяных В.И.* // *ДАН СССР.* 1988. **298.** С. 411.
8. *Klumperman B., Krager I.* // *Macromolecules.* 1994. **27.** P. 1529.
9. *Карякин Н.В., Смирнова Н.А., Семчиков Ю.Д., Щеглова И.Г., Мадатова Р.С.* // *Высокомолек. соед.* 1987. **29-А.** С. 525.
10. *Смирнова Н.А., Егорочкин Г.А., Семчиков Ю.Д., Карякин Н.В.* // *ДАН СССР.* 1990. **313.** С. 381.
11. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В.* Макромолекулярные реакции. М., 1977.
12. *Лебедева Т.Л., Мальчугова О.И., Валуев Л.И., Платэ Н.А.* // *Высокомолек. соед.* 1992. **34-А.** С. 113.
13. *Грушевская Л.Н., Алиев З.Э., Куриленко Л.Н., Кабанов В.Я.* // *Высокомолек. соед.* 1991. **32-Б.** С. 38.

Поступила в редакцию 16.04.96