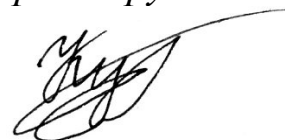


На правах рукописи



КУЗНЕЦОВ РОМАН ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СИНТЕЗ И
СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И АКРИЛАМИДА**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель:

чл.-корр. РАН, доктор химических
наук, профессор

Койфман Оскар Иосифович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Голиков Игорь Витальевич

доктор технических наук,

ст. научный сотрудник

Никифоров Александр Леонидович

Ведущая организация:

ГОУ ВПО Уфимский государственный
нефтяной технический университет,
г. Уфа

Защита состоится «25» января 2010 г. в ____ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «25» декабря 2009 года.

Ученый секретарь
совета Д 212.063.03



Шарнина Л.В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Интерес к синтезу функциональных полимеров неуклонно растет. Основопологающей, в этом случае, является задача применения существующих и создания новых современных полимерных материалов для разработки новых технологий и производства более качественных изделий. Это обусловлено тем, что функциональные полимеры, обладая широким спектром полезных свойств, позволяют получать на их основе различные материалы. Среди таких полимеров в настоящее время широко используются водорастворимые полимеры N-винилпирролидона и акриламида. Они обладают уникальным комплексом полезных свойств и находят широкое применение в различных отраслях науки, техники и медицины. Полимеры N-винилпирролидона имеют высокую комплексообразующую способность, низкую токсичность и используются в качестве биологически активных веществ, сорбентов, флокулянтов, материалов для разделительных мембран и др. Полимеры акриламида применяют в качестве флокулянтов, загустителей, адгезивов, смазок, структурообразователей и др.

Сополимеризация N-винилпирролидона к настоящему времени изучена как с базовыми мономерами, на основе которых выпускаются полимеры в промышленном масштабе, так и с мономерами, сополимеры которых с N-винилпирролидоном предназначены для реализации определенных специфических задач. Перспективными являются сополимеры N-винилпирролидона с метилметакрилатом, которые совмещают и усиливают полезные свойства индивидуальных гомополимеров. Наиболее перспективным направлением в области синтеза таких полимеров, в настоящее время, является использование микроволнового излучения (МВИ).

За последние десять лет количество публикаций, посвященных использованию МВИ в различных областях химии, возросло в несколько раз. К настоящему времени накоплен большой опыт по использованию МВИ в различных отраслях промышленности, науке, технике, медицине и быту. Однако, несмотря на достаточно большой объем научных публикаций об ускорении химических реакций при микроволновом воздействии на реакционные смеси, остается до конца не ясной причина этого явления. До сих пор четко не сформулированы критерии оценки эффективности использования микроволновой обработки для реализации различных химических процессов, на основании которых возможно создать эффективные и воспроизводимые методики синтеза веществ и материалов. Мало изучено воздействие МВИ на реакции радикальной полимеризации.

Применение микроволнового излучения позволяет влиять не только на молекулярно-массовые характеристики, но и значительно сокращать продолжительность синтеза полимеров. Однако механизм действия и влияние МВИ на свойства полимеров практически не изучен. В связи с этим актуальной задачей является разработка и изучение новых методов интенсификации

и оптимизации процессов радикальной полимеризации с применением микроволнового нагрева, с целью получения функциональных полимерных материалов с заданными свойствами.

Работа выполнена в соответствии с основными направлениями научных исследований ГОУВПО Ивановского государственного химико-технологического университета и аналитической ведомственной целевой программой «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки Российской Федерации (проект №4519), РФФИ (гранты № 07-03-00818, 07-03-12125, 06-03-325337).

Цель работы. Установление влияния МВИ на условия синтеза, состав и свойства полимеров на основе N-винилпирролидона и акриламида и сополимеров N-винилпирролидона и метилметакрилата синтезированных методом радикальной полимеризации.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- синтез полимеров N-винилпирролидона, акриламида и сополимеров N-винилпирролидона и метилметакрилата с использованием термического и микроволнового нагрева;
- идентификация, определение состава и молекулярно-массовых характеристик полимеров методами ИК, ^1H ЯМР-спектроскопии, элементного анализа, гель-проникающей хроматографии;
- разработка методов интенсификации и оптимизации процессов радикальной полимеризации в растворе и суспензии с применением микроволнового нагрева;
- изучение кинетики реакций радикальной полимеризации в условиях МВИ;
- установление влияния микроволнового излучения на состав и молекулярно-массовые характеристики полимеров.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые выполнены целенаправленные исследования влияния микроволнового излучения на синтез водорастворимых полимеров методом радикальной полимеризации в растворе и суспензии. Определены оптимальные условия синтеза полимеров на основе акриламида, N-винилпирролидона и сополимеров N-винилпирролидона с метилметакрилатом с использованием микроволнового нагрева. Установлено влияние МВИ на состав синтезированных сополимеров, величину молекулярной массы, выход продукта. Определены значения относительных активностей сомономеров. Исследованы кинетические аспекты гомополимеризации акриламида и N-винилпирролидона в условиях МВИ.

На основе проведенных исследований установлено, что применение микроволновой энергии по сравнению с традиционным (термическим) способом нагрева, позволяет сокращать не только продолжительность процесса, но и увеличивать выход и молекулярную массу конечного продукта, а так же получать полимеры с более узким молекулярно-массовым распределением.

Полученные результаты могут быть использованы для развития фундаментальных представлений об особенностях влияния МВИ на условия синтеза,

состав, структуру и свойства полимеров, полученных методом радикальной полимеризации в растворе и суспензии. На основе данных, представленных в работе, возможна разработка методов интенсификации и оптимизации процессов радикальной сополимеризации различных мономеров, для направленного получения функциональных полимеров с заданными свойствами.

Личный вклад автора. Состоит в непосредственном участии на всех этапах работы – в постановке цели и задач работы, планировании и проведении экспериментов, обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на: III международной школе по химии и физико-химии олигомеров (Петрозаводск, 2007); IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2008); XII международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения» (Казань, 2008); XXI международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии – Реактив 2008» (Уфа, 2008). По теме диссертации опубликовано 5 работ, включающих 2 статьи, в журналах рекомендованных ВАК и 3 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, включает 30 рисунков, 14 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы (146 наименований) и приложений.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы. В **литературном обзоре** проведен анализ публикаций по теме диссертации. Отмечены основные направления исследований по применению МВИ в синтезе полимеров. В **экспериментальной части** описаны объекты исследования и методики синтеза исходных соединений, получения гомополимеров и сополимеров, а также используемые в работе методы исследования. В **обсуждении** представлены оригинальные результаты и их научная интерпретация.

I. Синтез поли-N-винилпирролидона и его сополимеров с метилметакрилатом в условиях термического и микроволнового нагрева

С целью установления закономерностей влияния МВИ на протекание процессов радикальной полимеризации и свойства полученных продуктов впервые были получены гомополимеры N-винилпирролидона и метилметакрилата и их сополимеры различного состава в условиях микроволнового нагрева. Методика их синтеза в условиях МВИ разработана на примере полимеризации стирола с 2- и 4-винилпиридинами [1]. Проведен сравнительный ана-

лиз полимеров, полученных термическим и микроволновым способами.

Для проведения реакций полимеризации использовалась микроволновая система «Discover LabMate» (CEM Corporation, США; частота излучения 2,45 ГГц; максимальная мощность генератора 300 Вт). При синтезе температуру полимеризующейся смеси измеряли инфракрасным датчиком, расположенным под реакционным сосудом. Регулирование температуры осуществлялось автоматически путем изменения подаваемой мощности.

I.1. Синтез поли-N-винилпирролидона в растворе

Для проведения полимеризации N-винилпирролидона в растворе были выбраны следующие растворители: вода, толуол, изопропанол. Выбор данных растворителей обоснован тем, что они имеют различные диэлектрические характеристики (диэлектрическая проницаемость и коэффициент диэлектрических потерь) и способны по-разному поглощать МВИ. Проведение полимеризации в этих растворителях позволит оценить влияние среды на свойства полимеров полученных в условиях микроволнового излучения.

Полимеризация в условиях МВИ осуществлялась по радикальному механизму при различных соотношениях инициатора (динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК)) и мономера в исходной смеси, общий объем которой составлял 5 мл. Синтез проводили в закрытых 10-ти мл сосудах при температуре 70°C. Полученные полимеры выделяли из реакционной смеси ацетоном или петролейным эфиром в зависимости от используемого растворителя, дважды переосаждали из хлороформа в петролейный эфир для удаления остаточного мономера и низкомолекулярных фракций. Все полимеры сушили при 35°C до постоянной массы. По аналогичной методике были получены полимеры в условиях термического нагрева.

Для идентификации полимеров на спектрометре AVATAR E.S.P. в области 3500-400 см⁻¹ были получены ИК-спектральные характеристики. В ИК-спектре поли-N-винилпирролидона обнаруживается интенсивная полоса валентных колебаний C=O пирролидинового цикла в области 1672 см⁻¹ и полное отсутствие полосы при 1630 см⁻¹, характерной для области валентных колебаний C=C-связи, что подтверждает разрыв двойных C=C-связей в N-винилпирролидоне. Строение полученных гомополимеров и сополимеров подтверждено ¹H ЯМР-спектроскопией на спектрометре Bruker AC - 200.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров получены методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе марки «LC -20 “Prominence”» (Shimadzu) при температуре 40°C и скорости потока растворителя 1 мл/мин. В качестве элюента были выбраны тетрагидрофур и хлороформ. Аналогичным образом исследовали сополимеры N-винилпирролидона и метилметакрилата.

В табл. 1 приведены условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики поли-N-винилпирролидона (ПВП) полученного в различных растворителях с использованием микроволнового и термического нагрева.

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики и условия синтеза
поли-N-винилпирролидона

Способ нагрева	Раствори- тель	Время, ч	C(ВП) = 1 моль/л C(ДАК) = $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л		C(ВП) = 3 моль/л C(ДАК) = $13,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	
			Ср. ММ $\times 10^{-3}$	M_w/M_n	Ср. ММ $\times 10^{-3}$	M_w/M_n
МВИ	Вода	0,5	62	2.01	76	2.15
		1	75	2.12	88	2.20
		2	97	2.15	110	2.23
		3	115	2.21	124	2.37
	Толуол	0,5	36	2.41	48	2.35
		1	40	2.47	57	2.43
		2	50	2.42	65	2.55
		3	57	2.55	72	2.51
	Изопропа- нол	0,5	59	2.50	66	2.44
		1	72	2.48	79	2.53
		2	91	2.47	94	2.55
		3	99	2.53	107	2.67
Терми- ческий	Вода	0,5	53	2.25	65	2.44
		1	68	2.30	79	2.53
		2	82	2.28	93	2.61
		3	90	2.40	107	2.75
	Толуол	0,5	35	2.63	44	2.79
		1	41	2.59	50	2.88
		2	48	2.74	55	2.71
		3	53	2.82	61	2.74
	Изопропа- нол	0,5	47	2.75	58	2.70
		1	60	2.80	71	2.77
		2	69	2.81	83	2.89
		3	77	2.83	89	2.85

Проведение полимеризации в отсутствие химического инициатора показало, что даже при максимальной мощности микроволновой системы энергии излучения оказывается недостаточной для образования N-винилпирролидоном радикала. Таким образом, показано, что полимеризация N-винилпирролидона в условиях МВИ без использования инициатора не протекает.

Из табл. 1 видно, что при переходе от термического к микроволновому нагреву увеличиваются молекулярная масса (ММ) ПВП. Одновременно с увеличением ММ продуктов, микроволновой нагрев приводит к уменьшению их полидисперсности в сравнении с полимерами, полученными в ана-

логичных условиях с использованием термического нагрева. Можно предположить, что данный эффект определяется комбинацией диффузионных и кинетических факторов, так или иначе связанных с разрушением структуры раствора при действии МВИ на полимеризующую систему.

Как считает Кубракова И.В.¹, за счет молекулярного перемешивания, могут достигаться гомогенные условия протекания полимеризации во всех точках объема реакционной смеси, помещенной в переменное электромагнитное поле, что приводит к получению продукта с более узким распределением макромолекул по массам, чем при обычном нагреве. Уменьшение величин полидисперсности для полимеров, полученных в условиях микроволнового нагрева, может свидетельствовать о протекании реакции обрыва полимерной цепи преимущественно по механизму рекомбинации, а не диспропорционирования.

Увеличение молекулярной массы ПВП как при термическом, так и при микроволновом нагреве происходит в ряду растворителей: толуол > изопропанол > вода. Такое увеличение ММ при переходе от апротонного растворителя (толуол) к протонному (изопропанол, вода) можно объяснить проявлением эффектов сольватации при термическом нагреве, и различной способностью растворителей поглощать МВИ, в случае микроволнового нагрева. Так, при использовании толуола с самым низким значением диэлектрической проницаемости и коэффициентом диэлектрических потерь ($\epsilon' = 2,26$;

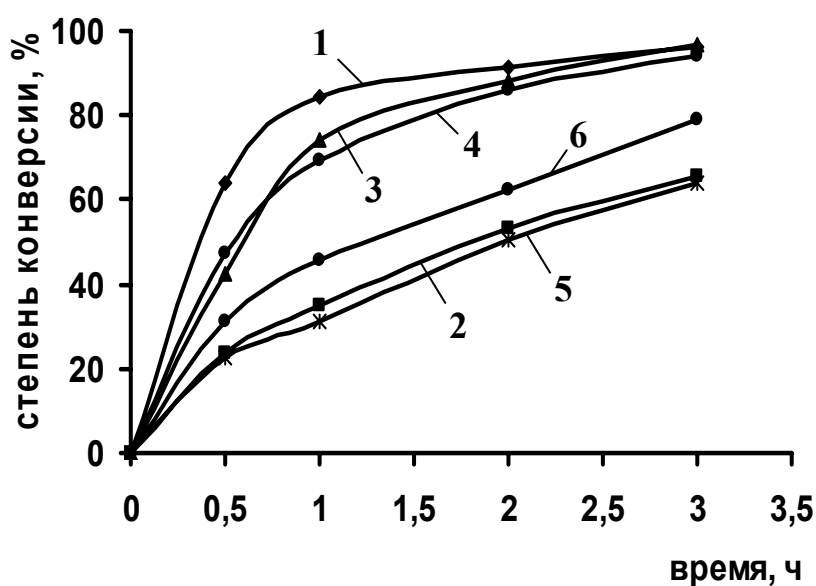


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВП. $[ВП]=1$ моль/л, $[ДАК]=4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. МВИ: 1- вода; 2- толуол; 3-изопропанол. Термический нагрев: 4-вода; 5-толуол; 6-изопропанол

$\epsilon''=0,072$; $T=70^{\circ}C$; $f=2.45$ ГГц) наблюдается незначительное изменение ММ. В случае использования воды ($\epsilon'=63,40$; $\epsilon''=4,311$) и изопропанола ($\epsilon'=9,35$; $\epsilon''=4,628$) происходит существенное увеличение ММ (табл. 1).

В условиях микроволнового нагрева наряду с повышением ММ возрастает выход продукта (рис. 1), что свидетельствует об увеличении скорости полимеризации. При этом скорость

¹ Дикусар М. А., Кубракова И. В., Чинарев А. А., Бовин Н. В. Полимеризация 4-нитрофенилакрилата в условиях микроволнового нагрева // Биоорганическая химия, 2001, Т. 27, № 6, С. 457-461.

увеличивается так же при переходе от апротонного к протонному растворителю. Из литературных данных известно, что константа роста цепи для N-винилпирролидона в воде и толуоле заметно различаются и составляют $3,5 \cdot 10^3$ моль/л·с и $0,95 \cdot 10^3$ моль/л·с соответственно. В случае изопропанола величина константы роста цепи является близкой к константе роста цепи в толуоле и равняется $0,92 \cdot 10^3$ моль/л·с. Такое различие констант роста цепи в воде и в толуоле может быть объяснено изменением электронного состояния двойной связи винильной группы при переходе от толуола к воде.

Как отмечалось выше, при воздействии МВИ на полимеризующуюся систему происходит разупорядочивание структуры раствора и как следствие снижение его вязкости, что приводит к увеличению эффективной скорости полимеризации по сравнению с термическим нагревом. Применение МВИ приводит не только к активизации диффузии и массопереноса в растворах, но и как описано в литературе создает дополнительные эффекты: изменяет степень упорядоченности растворителя и структуру сольватных оболочек ионов, деформирует электронные оболочки атомов и молекул, облегчает взаимодействие реагирующих частиц.

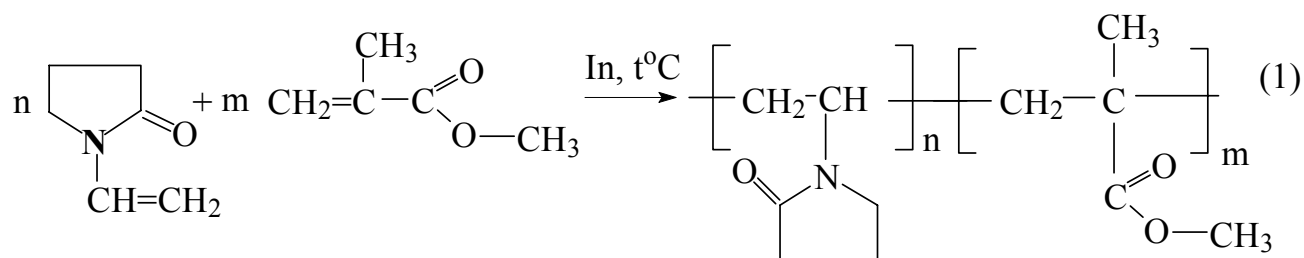
Микроволновое излучение вызывает существенное изменение состояния электронных оболочек молекул; в результате этого они становятся значительно более активными и доступными для нуклеофильной атаки. За $\sim 10^{-14}$ с активизированная МВИ молекула мономера в растворе может принять участие в $10 \cdot 10^3$ соударениях, что может объяснять ускорение реакции полимеризации. На ускорение протекания полимеризации в растворе, возможно, влияет еще один важный фактор — временной градиент нагрева ($\Delta T/\Delta t$), который в случае микроволнового воздействия значительно выше, чем при традиционном термическом нагреве.

Таким образом, изменение общей скорости полимеризации N-винилпирролидона и скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей при переходе от термического к микроволновому нагреву в растворителях различной природы обусловлено рядом факторов: перераспределением электронной плотности в молекулах мономера, его конформационными изменениями и снижением вязкости раствора.

I.2. Синтез сополимеров N-винилпирролидона и метилметакрилата

Синтез сополимеров различного состава проводили методом суспензионной полимеризации. Полимеризацию осуществляли по радикальному механизму в присутствии инициаторов (In): пероксида бензоила (ПБ), ДАК (схема 1).

После синтеза полимеры выделяли, затем переосаждали из ДМФА в воду и из смеси толуола с хлороформом в гексан для удаления остаточного мономера и низкомолекулярных фракций. Для удаления воды образцы сушились при 55°C до постоянной массы. Состав полученных сополимеров



методом элементного анализа на приборе FlashEA 1112 SERIES CHNS-0 Analyser.

В ИК-спектре сополимера обнаруживаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний C=O пирролидинового цикла в области 1672 см⁻¹ и полоса валентных колебаний C=O метилметакрилата 1731 см⁻¹. С увеличением N-винилпирролидона в составе сополимера интенсивность полосы 1672 см⁻¹ увеличивается.

В табл. 2-3 приведены условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики поли-N-винилпирролидона и его сополимеров с метилметакрилатом полученных с использованием микроволнового и термического нагрева суспензионным способом.

При проведении полимеризации N-винилпирролидона, в отличие от 4-винилпиридина [1], большое значение имеет выбор инициатора. Использование ДАК в условиях МВИ позволяет получать более высокомолекулярные продукты, с большими выходами по сравнению с традиционной методикой. Пероксид бензоила является неэффективным инициатором, как в случае термического нагрева, так и в случае микроволнового нагрева: выходы продукта составляют около 10%. Молекулярная масса поли-N-винилпирролидона увеличивается при переходе к микроволновому синтезу и в случае ПБ, и в случае ДАК (табл. 3).

На процесс сополимеризации N-винилпирролидона с метилметакрилатом, также как и на образование сополимеров стирола с 4-винилпиридином, МВИ оказывает значительное влияние. При замене термического нагрева на микроволновой время сополимеризации уменьшается в два раза (табл. 2). При использовании в качестве инициатора ДАК молекулярные массы сополимеров, содержащих минимальное количество N-винилпирролидона, увеличивается в 2.0 раза, а у сополимеров, содержащих максимальное количество N-винилпирролидона, ММ увеличивается в 1.5 раза (табл. 2). Выход продукта, содержащего наименьшее количество N-винилпирролидона, увеличивается на 6%. В случае наибольшего количества N-винилпирролидона в составе сополимера выход продукта уменьшается на 31%. В случае использования в качестве инициатора ПБ наблюдается увеличение выхода продуктов при уменьшении содержания N-винилпирролидона в составе сополимеров, ММ так же увеличиваются в 1.5-2.0 раза.

Вне зависимости от используемого инициатора, полидисперсность сополимеров полученных в условиях МВИ уменьшается.

Таблица 2

Условия синтеза, состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров N-винилпирролидона с метилметакрилатом

№	Состав мономерной смеси, масс.%, X:Y	Состав сополимера, масс. %, X:Y	Выход продукта, %	Ср. ММ $\times 10^{-3}$	M_w/M_n
Микроволновой нагрев, инициатор – ДАК, время синтеза 4 часа, T=80 °C					
1	(75)-(25)	(53)-(47)	33,7	121	1,62
2	(67)-(33)	(45)-(55)	42,5	127	1,56
3	(50)-(50)	(40)-(60)	66,0	102	1,45
4	(25)-(75)	(28)-(72)	62,5	124	1,55
Термического нагрева, инициатор – ДАК, время синтеза 8 часов, T=80 °C					
1	(75)-(25)	(46)-(54)	65,2	80	1,73
2	(67)-(33)	(39)-(61)	60,1	73	1,49
3	(50)-(50)	(37)-(63)	44,6	76	1,54
4	(25)-(75)	(21)-(79)	56,7	65	1,68
Микроволновой нагрев, инициатор – ПБ, время синтеза 4 часа, T=80 °C					
1	(75)-(25)	(20)-(80)	30,7	76	1,46
2	(67)-(33)	(16)-(84)	37,4	91	1,40
3	(50)-(50)	(15)-(85)	53,4	70	1,40
4	(25)-(75)	(10)-(90)	78,3	100	1,49
Термического нагрева, инициатор – ПБ, время синтеза 8 часов, T=80 °C					
1	(75)-(25)	(15)-(85)	10,1	55	1,75
2	(67)-(33)	(12)-(88)	18,8	62	1,86
3	(50)-(50)	(9)-(91)	44,1	50	1,94
4	(25)-(75)	(8)-(92)	64,8	48	1,90

Примечание: X - содержание N-винилпирролидона, Y - содержание метилметакрилата.

Таблица 3

Молекулярно-массовые характеристики и условия синтеза поли-N-винилпирролидона при T=80 °C

№	Способ нагрева	Инициатор	Время синтеза, час	Выход продукта, %	Ср. ММ $\times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	МВИ	ДАК	4	87	99	1,60
2	МВИ	ПБ	4	6,5	62	1,49
3	Термический	ДАК	8	62,6	72	1,58
4	Термический	ПБ	8	7,2	57	1,61

При использовании для синтеза мономерной смеси с наименьшим содержанием N-винилпирролидона в условиях микроволнового нагрева, его количество в составе сополимера значительно повышается по сравнению с

традиционным методом в аналогичных условиях. При этом более существенное влияние МВИ проявляется при использовании в качестве инициатора ДАК (табл. 2).

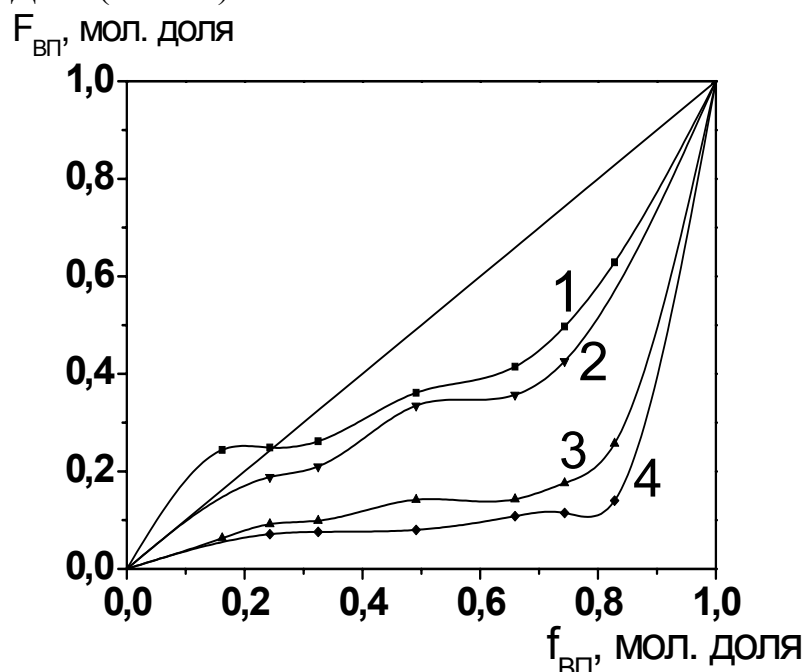


Рис. 2. Кривые состава сополимера ВП-ММА. Микроволновой нагрев: 1 – ДАК; 3 – ПБ; термический нагрев: 2 – ДАК; 4 – ПБ. $F_{ВП}$, $f_{ВП}$ – содержание ВП в мономерной смеси и сополимере соответственно.

Анализ данных по составу сополимеров свидетельствует о том, что МВИ оказывает особое воздействие на N-винилпирролидон. Следствием этого является изменение константы сополимеризации N-винилпирролидона, что приводит к повышению его содержания в составе сополимера (рис. 2). Для количественной оценки изменения активности N-винилпирролидона были рассчитаны значения эффективных констант сополимеризации N-винилпирролидона и метилметакрилата в условиях микроволнового и термического нагрева (см. табл. 4).

Таблица 4

Значения эффективных констант сополимеризации N-винилпирролидона (M_1) с метилметакрилатом (M_2)

Способ нагрева	Инициатор	Метод расчета					
		Майо-Льюиса			Келена-Тьюдоша		
		r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
МВИ	ДАК	0,14	0,84	0,118	0,14	0,88	0,123
МВИ	ПБ	0,08	3,95	0,316	0,13	4,00	0,520
Термический	ДАК	0,07	1,24	0,087	0,10	1,08	0,108
Термический	ПБ	0,12	5,50	0,660	0,12	5,58	0,670

Значения эффективных констант сополимеризации, представленные в табл.4, свидетельствуют о том, что образующиеся сополимеры при любом соотношении мономеров в исходной смеси обогащены звеньями метилметакрилата. Активность метилметакрилата возрастает при использовании в качестве инициатора ПБ. Значения величин $r_1 \cdot r_2$ указывают на наличие эффекта чередования звеньев N-винилпирролидона и метилметакрилата в цепи, причем тенденция к чередованию возрастает при использовании ДАК в усло-

виях МВИ, о чем свидетельствует S-образность кривой состава, а также значения величин $r_1 < 1$, $r_2 < 1$. Такое проявление активности при совместной полимеризации можно объяснить строением и распределением электронной плотности молекул мономеров.

При переходе от термического синтеза к микроволновому синтезу (инициатор ДАК) значения r_1 увеличивается, а r_2 уменьшается (табл. 4). В данном случае величины r_1 и r_2 меньше единицы, и имеет место образование азеотропного сополимера при содержании N-винилпирролидона 25 мол. % в исходной смеси. Отношение констант сополимеризации r_2/r_1 уменьшается при переходе от термического ($r_2/r_1 = 17,83$) к микроволновому нагреву ($r_2/r_1 = 5,58$), что свидетельствует об уменьшении константы скорости взаимодействия концевых звена метилметакрилатного макрорадикала с метилметакрилатом относительно константы скорости реакции взаимодействия концевых звена N-винилпирролидонового макрорадикала с N-винилпирролидоном. Очевидно, МВИ вызывает изменение распределения электронной плотности в молекуле мономера, и как следствие увеличение поляризации двойной связи винильной группы, что приводит к повышению скорости взаимодействия между N-винилпирролидоном и растущим радикалом.

Таким образом, использование МВИ в сочетании с различными инициаторами процесса сополимеризации, позволяет направленно влиять на молекулярно-массовые характеристики, выход и состав получаемого сополимера.

II. Синтез полиакриламида в условиях термического и микроволнового нагрева

Для проведения полимеризации готовили водные растворы акриламида (АА) разной концентрации (от 10 до 50 масс. %). Полимеризацию проводили в закрытых 10-ти мл сосудах в температурном интервале от 100 до 150°C. После проведения синтеза, полимеры выделяли из реакционной смеси ацетоном и сушили при 45°C до постоянной массы. Аналогичным образом проводили полимеризацию в условиях термического нагрева, на масляной бане. Характеристическую вязкость полиакриламида определяли в воде при $T = 25^\circ\text{C}$, ММ рассчитывали по уравнению $[\eta] = 6,31 \cdot 10^{-5} M_n^{0,8}$.

При проведении полимеризации в условиях МВИ с увеличением начальной концентрации акриламида в растворе, увеличивается скорость полимеризации (рис. 3). Следует отметить, что наибольшее увеличение скорости наблюдается уже на первой минуте проведения процесса, когда образуется основная масса полимера. Данный факт можно объяснить тем, что МВИ позволяет быстро и равномерно по всему объему разогреть полимеризующуюся систему.

Увеличение температуры, так же как и концентрации, приводит к возрастанию скорости полимеризации акриламида. Следует отметить, что процесс начинает идти только при температуре свыше 100°C. Именно при этой температуре, вероятно, происходит гомолитический разрыв связей в молекуле АА и обра-

зование осколков со структурой свободных радикалов.

Переход от термического к микроволновому нагреву позволяет значительно сократить время проведения полимеризации (рис. 4). При этом возрастает молекулярная масса (табл. 5) полиакриламида (ПАА).

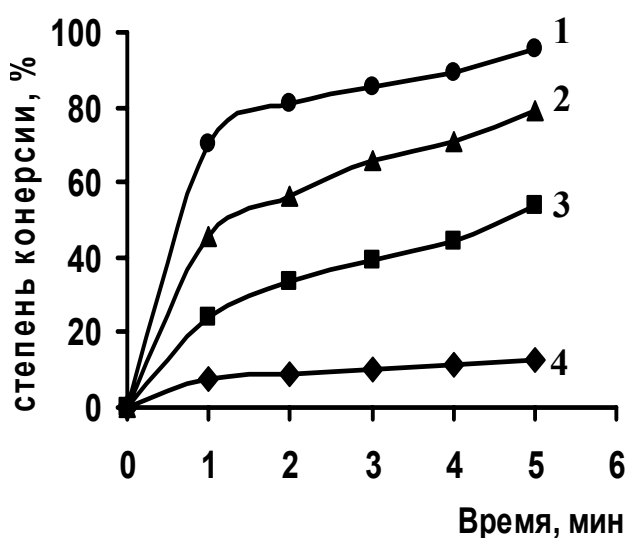


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации АА различной концентрации в воде в условиях МВИ нагрева при $T = 125^{\circ}\text{C}$: 1 – 50 %; 2 – 40 %; 3 – 30 %; 4 – 20 %.

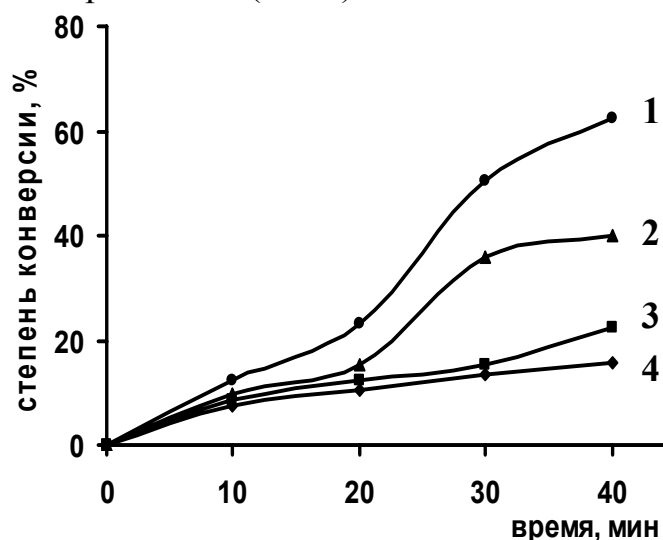


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации АА различной концентрации в воде в условиях термического нагрева при $T = 135^{\circ}\text{C}$: 1 – 50 %; 2 – 40 %; 3 – 30 %; 4 – 20 %.

Таблица 5

Условия синтеза и значения молекулярной массы полиакриламида

Условия		ММ·10 ⁻³				
		Время, мин				
		1	2	3	4	5
МВИ, 40-% рас- твор	$T=100^{\circ}\text{C}$	220	250	271	293	330
	$T=125^{\circ}\text{C}$	308	349	360	374	370
	$T=150^{\circ}\text{C}$	265	281	295	304	315
МВИ, $T=125^{\circ}\text{C}$	20-% p-p	215	244	269	287	302
	30-% p-p	250	292	319	326	337
	40-% p-p	308	349	360	374	370
	50-% p-p	352	373	384	390	388
		Время, мин				
		10	20	30	40	
Термический нагрев, $T=135^{\circ}\text{C}$	20-% p-p	148	177	189	198	
	30-% p-p	162	180	201	225	
	40-% p-p	195	213	282	291	
	50-% p-p	214	242	305	335	

Возрастание молекулярной массы при использовании МВИ можно объяснить быстрым и равномерным нагревом полимеризующейся системы при отсутствии температурных градиентов с одной стороны, и разупорядочиванием структуры раствора, за счет чего могут достигаться гомогенные

условия протекания полимеризации во всех точках объема реакционной смеси, помещенной в переменное электромагнитное поле сверхвысокой частоты. Использование термического нагрева всегда связано с возникновением температурных градиентов и локальными перегревами, которые приводят к деструкции полимера и соответственно уменьшению его молекулярной массы.

С увеличением температуры от 100°C до 125°C ММ полиакриламида возрастает, дальнейшее увеличение приводит к уменьшению ММ (табл. 5). Повышение начальной концентрации раствора, так же приводит к увеличению молекулярной массы ПАА. Независимо от начальной концентрации, резкое увеличение ММ происходит в течение первых 2 минут, когда образуется основная масса полимера, затем наблюдается незначительное изменение ММ. Такое увеличение скорости полимеризации и ММ можно объяснить увеличением вязкости исходных растворов по мере возрастания их концентрации. С повышением вязкости при полимеризации уменьшаются скорости, как роста, так и обрыва цепи, но уменьшение скорости обрыва происходит в существенно большей степени.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено влияние МВИ на условия синтеза, состав, молекулярно-массовые характеристики поли-N-винилпирролидона и полиакриламида в растворе, сополимеров различного состава N-винилпирролидона с метилметакрилатом в суспензии.
2. Впервые методом суспензионной полимеризации в условиях МВИ получены гомополимеры и сополимеры N-винилпирролидона и метилметакрилата. Показана возможность управляемого синтеза сополимеров с регулируемыми молекулярными характеристиками при варьировании параметров синтеза и способа нагрева.
3. Установлено, что сополимеризация N-винилпирролидона и метилметакрилата независимо от метода получения и способа нагрева протекает с образованием сополимеров, характеризующихся статистическим распределением сомономерных звеньев в макроцепи.
4. Методами ГПХ, вискозиметрии, ИК-, ЯМР- и элементного анализа доказано строение полученных сополимеров.
5. Установлено, что при использовании МВИ в реакциях полимеризации N-винилпирролидона в различных растворителях увеличивается скорость процесса и молекулярная масса образующихся полимеров. Изменение скорости полимеризации при переходе от термического к микроволновому нагреву в значительной степени зависит от природы растворителя. Использование полярных растворителей позволяет обеспечить эффективный и однородный нагрев полимеризующейся смеси, особенно на завершающих стадиях процесса, когда большая часть молекул мономера уже включена в состав макромолекул и ограничена в своей подвижности.

6. Определено, что при суспензионной сополимеризации метилметакрилата и N-винилпирролидона в водной среде с использованием термического нагрева, относительная активность N-винилпирролидона имеет низкое значение. Проведение реакции с использованием МВИ позволяет повысить его активность; значения эффективных констант сополимеризации при этом, сближаются.
7. Показано, что использование МВИ позволяет значительно сократить продолжительность полимеризации акриламида в водном растворе с одновременным увеличением его молекулярной массы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Митасова, Ю.В. Направленный синтез и исследование сополимеров 4-винилпиридина с применением термического и микроволнового нагрева / Ю.В. Митасова, Р.Е. Кузнецов, А.Н. Мудров, Т.А. Агеева, О.И. Койфман // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол.-2008.-Т.51.– Вып.12.-С.58-62.
2. Митасова, Ю.В. Направленный синтез и исследование сополимеров стирола с 4- и 2-винилпиридинами для координационной иммобилизации металлопорфиринов / Ю.В. Митасова, Р.Е. Кузнецов, Е.В. Баланцева, Т.А. Агеева, О.И. Койфман // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол.-2008.-Т.51.–Вып.1.-С.74-77.
3. Кузнецов, Р.Е. Направленный синтез гомо- и сополимеров винилпирролидона с использованием микроволновой химии / Р. Е. Кузнецов, Ю.В. Митасова, Т.А. Агеева, О.И. Койфман // Труды 12 Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов, Тез. докл., Казань, 2008, С. 77.
4. Кузнецов, Р. Е. Микроволновое излучение как способ интенсификации реакций полимеризации 4-винилпиридина и стирола / Р. Е. Кузнецов, Ю.В. Митасова, А.Н. Мудров, Т.А. Агеева, О.И. Койфман // Труды XXI международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии – Реактив 2008». Тез. докл., Уфа, 2008, С. 22.
5. Кузнецов, Р. Е. Взаимодействие металлокомплексов мезо-тетрафенилпорфина с функционализированными полимерными носителями. / Р. Е. Кузнецов, Ю.В. Митасова, А.Н. Мудров, Т.А. Агеева, О.И. Койфман // Труды XXIV международной Чугаевской конференции по координационной химии. Тез. докл., Санкт-Петербург, 2009, С. 93.

Ответственный за выпуск



Кузнецов Р. Е.