

УДК 541.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛ ПИРРОЛИДОНА НА РЕДОКС-ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ ФЕРРОЦЕН/H₂O₂

И.Д.Ахмедов, Н.Е.Мельникова

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: itpccht@lan.ab.az*

Осуществлен синтез поли- N-винилпирролидона (ПВП) в блоке на инициирующей системе окислительно-восстановительного типа состава ферроцен (Фцен)/H₂O₂. Экспериментально и методами ИК-, ПМР- и ¹³C ЯМР-спектроскопии показано, что скорость реакции и молекулярная масса ПВП зависят от количества Фцина, участвующего на стадии инициирования: при [Фцен] < 10⁻⁵ моль% (по мономеру) инициирование не происходит; в диапазоне концентраций [Фцен] 10⁻³÷10⁻⁵ моль% реакция протекает с высокой скоростью и образованием ПВП с высокой молекулярной массой; при [Фцен] > 10⁻³ моль% скорость реакции и молекулярная масса ПВП уменьшаются вследствие прекращения роста цепи на ферроценовом фрагменте, претерпевающем внутримолекулярный обрыв.

Ключевые слова: полимеризация N-винилпирролидона, редокс-инициирующие системы, инициаторы радикальной полимеризации.

Классический способ получения поли-N-винилпирролидона (ПВП) – метод Х.Фикентчера и К.Херрле – заключается в полимеризации винилпирролидона (ВП) в водном растворе или в органических растворителях в присутствии H₂O₂ и NH₃. Инициирование процесса происходит из-за протекания ряда окислительно-восстановительных реакций с участием H₂O₂ и NH₃ и примесных ионов тяжелых металлов (главным образом, железа), которые в следовых количествах присутствуют в воде или в растворах [1].

Реакция окислительно-восстановительного инициирования происходит в весьма узком диапазоне концентраций ионов Fe: при [Fe³⁺] < 10⁻⁶ мас.% скорость полимеризации низка из-за малой концентрации образовавшихся радикалов OH[•]; при [Fe³⁺] > 10⁻⁴ мас.% эта реакция не происходит из-за выделения большого количества O₂, ингибирующего реакцию полимеризации [1].

При полимеризации ВП в водном и органическом растворах H₂O₂ участвует в реакции вырождения передачи цепи, влияя на скорость полимеризации и молекулярно-

массовые характеристики получаемых полимеров.

Доказано [2], что при использовании тщательно очищенной воды и воды, содержащей контролируемое количество ионов Fe, порядок реакции по H₂O₂ зависит от [Fe³⁺]. При [Fe³⁺] > 3 · 10⁻⁵ моль/л скорость реакции перестает зависеть от [H₂O₂]. Таким образом, концентрация [Fe³⁺] является основным фактором, контролирующим процесс.

Метод Фикентчера-Херрле положен в основу промышленного процесса получения ПВП и является основным в производстве его мировыми фирмами – производителями препаратов для медицины. Однако ряд существенных недостатков этого метода – низкие выходы ПВП, широкое молекулярно-массовое распределение, необходимость использования больших объемов органических растворителей (хлористого метиlena) для экстракции остаточного мономера, содержание заметно ухудшающих качество ПВП примесей, в том числе высокотоксичного гидразина, образующегося при окислении аммиака, – стимулирует поиски путей его усовершенствования.

Очевидно, что тщательная очистка и контроль содержания ионов Fe и других тяжелых металлов, особенно для случаев водных растворов, является задачей практически неосуществимой. Следует стремиться вести процесс в отсутствии воды и растворителей, т.е. в блоке, что позволит вводить ионы тяжелых металлов в строго контролируемых количествах и сделать процесс управляемым по скорости и молекулярно-массовым характеристикам получаемого полимера.

В связи с этим представлялось целесообразным осуществить полимеризацию ВП в блоке на инициирующей системе, включающей металлоцены, в частности, ферроцен (Фцен). Так как в молекуле металлоценов ион металла связан с двумя циклопентадиенильными анионами, можно ожидать, что процесс окисления – восстановления будет облегчен по сравнению с инициированием на обычных солях тяжелых металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВП отмывали от ингибитора 10%-ым раствором щелочи, сушили и перегоняли под вакуумом при остаточном давлении 8–10 мм рт.ст. и температуре 80⁰С.

Фцен перекристаллизовывали из гексана и возгоняли в вакууме при 100⁰С.

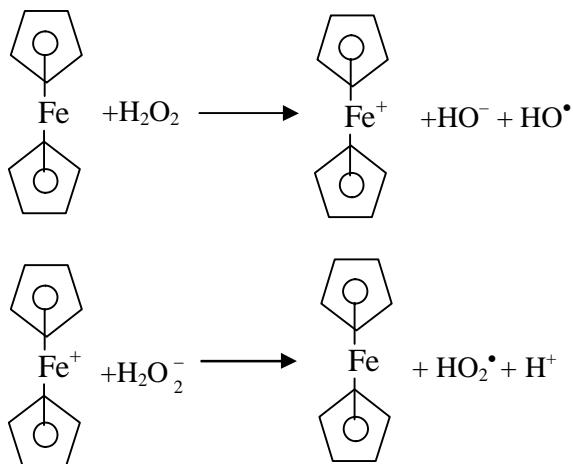
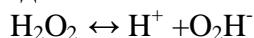
Перекись водорода (36%) перегоняли в вакууме.

Процесс полимеризации ВП на инициирующей редокс-системе Фцен/H₂O₂ осуществляли при 60⁰С в массе. Предварительно очищенный ВП (5.05 г/5 мл) помещали в чистую ампулу и добавляли 1.26·10⁻² г (2.5·10⁻¹ моль%) Фцина, а затем 0.2 мл

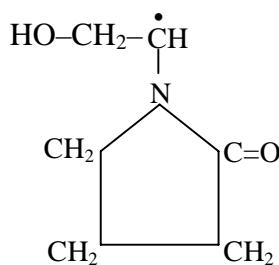
36%-ой H₂O₂. Ампулу дегазировали под вакуумом и по достижении остаточного давления 8–10 мм рт.ст. помещали в водяную баню на 2 часа, после чего вскрывали. Продукт реакции высаждали в дизтиловом эфире и сушили в вакуумном шкафу при 40⁰С. Структуру и состав продукта идентифицировали методами ИК- (Specord-80, диапазон частот 600–4000 см⁻¹, в пленках между двумя пластинками KBr), ПМР- и ¹³C ЯМР- (BRUKER-WM-250, рабочая частота для водорода 300 МГц и 75 МГц для углерода, растворитель диметилсульфоксид)-спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс окислительно-восстановительного инициирования в блоке на инициирующей системе Фцен/H₂O₂ происходит по схеме:



Радикал HO^\bullet взаимодействует с двойной связью ВП и вызывает радикальную полимеризацию, начиная кинетическую цепь со звена структуры



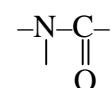
Экспериментально установлено, что окислительно-восстановительное инициирование не случается, если $[\text{Фцен}] < 10^{-5}$ моль% (по мономеру). При $[\text{Фцен}] > 10^{-3}$ моль% реакция протекает с малой скоростью с образованием низкомолекулярного ПВП, что свидетельствует об участии Фцена на стадиях ограничения цепи.

В диапазоне рабочих концентраций Фцена, составляющем $10^{-3} \div 10^{-5}$ моль%, происходит активное инициирование – реакция протекает с высокой скоростью с образованием ПВП с высокой молекулярной массой.

Для выяснения структуры и состава полученных полимеров проведены ИК- и ЯМР-спектроскопические исследования.

В ИК-спектре ПВП, полученного на

иницирующей системе Фцен/ H_2O_2 (рис. 1), фиксируются полосы поглощения при $1230, 1410, 1425, 1465 \text{ см}^{-1}$, отвечающие типичным деформационным колебаниям групп $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}_2-$ основной полимерной цепи, и полосы поглощения при $2890, 2940, 2960 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям этих же групп. Широкая полоса поглощения в диапазоне частот $1560 \div 1720 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 1660 см^{-1} отвечает валентным колебаниям амидной связи



Сильное поглощение при $1270 \div 1290 \text{ см}^{-1}$ вызвано деформационными колебаниями связи C–N в полимере и CH_2 -групп пирролидонового кольца.

Широкий пик в интервале частот $3400 \div 3640 \text{ см}^{-1}$ подтверждает наличие связи C–N в полимере и доказывает присутствие свободных OH-групп. В этом диапазоне обнаруживаются многочисленные, налагающиеся друг на друга, полосы поглощения, характерные для полимерных соединений, отвечающие валентным колебаниям связи C–H циклопентадиенильного кольца Фцена.

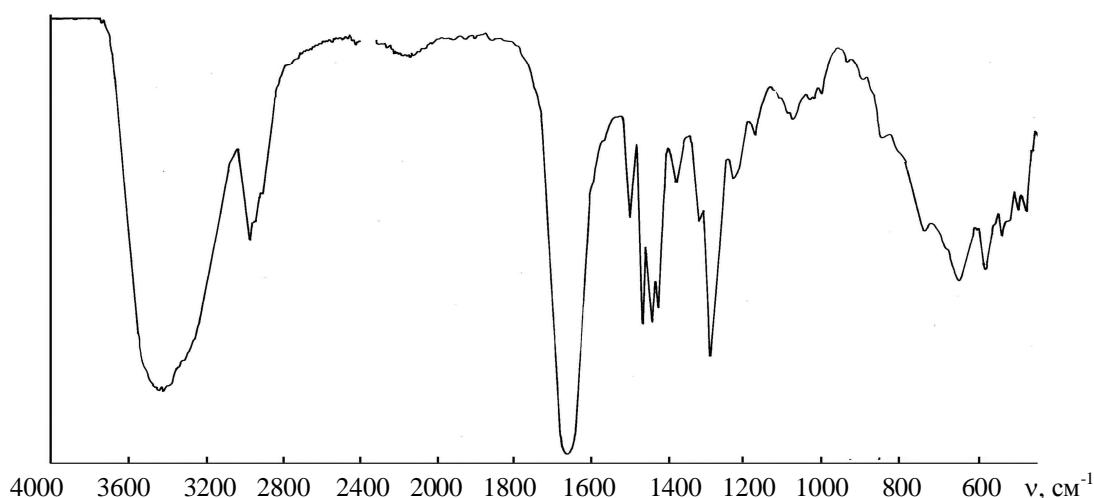


Рис. 1. ИК-спектр ПВП, полученного на иницирующей системе Фцен/ H_2O_2 .

Два пика – слабой интенсивности при 538 cm^{-1} и средней интенсивности при 580 cm^{-1} – ответственны за связь Fe–C в молекуле Фцена.

В области 650 – 750 cm^{-1} присутствует максимум, характерный для валентных колебаний связей C–H замещенного циклопентадиенильного кольца Фцена. При 840 cm^{-1} обнаруживается полоса поглощения малой интенсивности, характерная

для C–H связей незамещенного циклопентадиенильного кольца.

В спектре ПМР (рис. 2) представлены нечетко разрешенные пики в диапазоне 1.00 – 2.00 ppm , принадлежащие протонам $-\text{CH}_2$ (1.4 ppm), $-\text{CH}-$ (1.6 ppm) основной полимерной цепи и $-\text{CH}_2-$ группам пирролидонового кольца (1.8 ppm). Сигнал при 3.5 ppm соответствует водородам в CH-группах циклопентадиенильного кольца ферроцена.

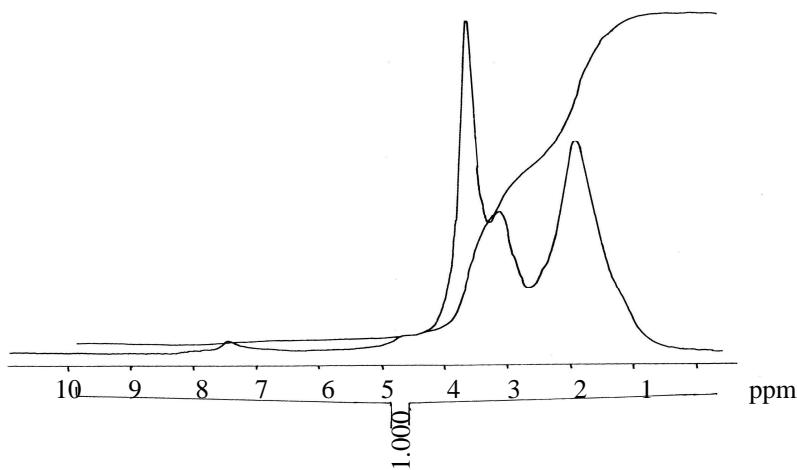


Рис. 2. ПМР спектр ПВП, полученного на инициирующей системе Фцен/ H_2O_2 .

Широкое поглощение в области 4.00 – 5.00 ppm авторы [3] приписывают протонам незамещенного циклопентадиенильного кольца (4.25 ppm) и протонам замещенного циклопентадиенильного кольца (4.75 ppm и 4.55 ppm).

Протон, связанный с кислородом, дает хим.сдвиг при 7.5 ppm .

В ^{13}C ЯМР спектре (рис.3) в диапазоне 18 – 20.2 ppm выявлены сигналы угле-

родов $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$ основной полимерной цепи. Углероды CH_2 -групп лактамного кольца ПВП дают сигналы при 30 – 35 ppm . Присутствие группы C=O фиксируется при 175 ppm . Атомы углерода циклопентадиенильного кольца, связанные только с атомом Fe, дают сигнал при 68.59 – 69.41 ppm . Сигнал при 96 ppm характеризует замещенный атом C в циклопентадиенильном кольце Фцена.

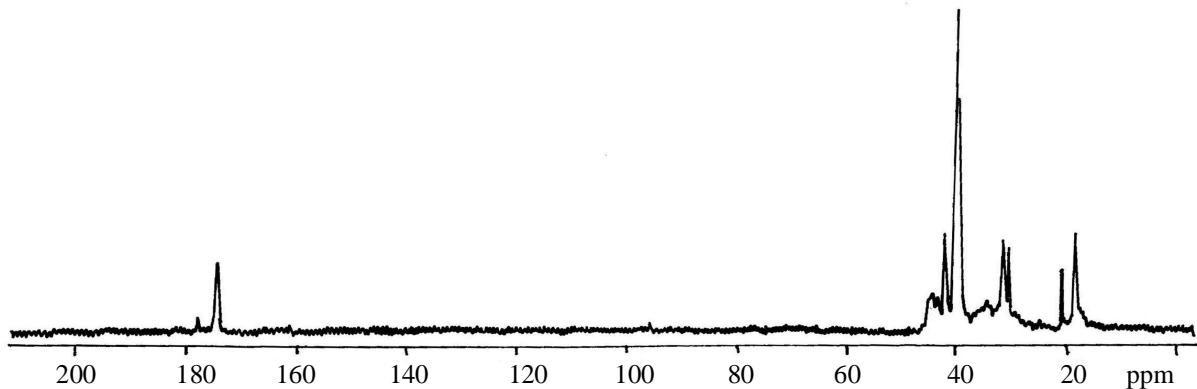


Рис. 3. ^{13}C ЯМР-спектр ПВП, полученного на инициирующей системе Фцен/ H_2O_2 .

Итак, результаты ИК-, ПМР-, ^{13}C ЯМР-спектроскопических исследований свидетельствуют об участии ферроценового блока в реакции ограничения цепи. Это может происходить вследствие атаки циклопентадиенильного кольца Фцена радикалом растущей полимерной цепи, приводящей к разрыву двойной связи в кольце и образованию циклопентадиенильного радикала. За счет передачи к возникшему радикалу электрона от атома Fe двойная связь

восстанавливается и формируется ферrocенильный катион, который, будучи стабильным, не способен к продолжению цепи – ее рост прекращается. Подобный внутримолекулярный обрыв на ферrocенильном катионе объясняет и наблюдаемое в эксперименте падение скорости полимеризации и молекулярной массы ПВП при увеличении количества взятого в реакцию Фцена – количество обрывов при этом, естественно, возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирш Ю.Э. Поли-Н-винилпирро- лидон и другие поли-Н-виниламиды. Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука. 1998. С.47–48.
2. Карапутадзе Т.М., Шумский В.И., Скурлатов Ю.И., Кирш Ю.Э. Радикальная полимеризация винилпирролидона в присутствии перекиси водорода в различных растворителях. // BMC(Б). 1982. Т.24. №4. С. 305-309.
3. Kassab E.A., Marzouk M.I. and El-Hashash M. Substituted ferrocenes: Synthesis and correlation of their electronic spectra with structure. // J. Serb. Chem. Soc. 2002. V. 67 (8-9). P.593–603.

N-VİNİLPIRROLİDONUN FERROSEN/H₂O₂ REDOKS HÖYƏCANLANDIRICI SİSTEMİNDE POLİMERLƏŞMƏSİ

I.D.Əhmədov, N.Y.Melnikova

Ferrosen/H₂O₂ oksidləşdirici-reduksiyaedici inisiatoru iştirakında poli-N-vinilpirrolidonun (PVP) sintezi aparılmışdır. İQ, PMR və ^{13}C NMR-spektroskopik üsullarla və təcrübi yolla müəyyən edilmişdir ki, reaksiya sürəti PVP molekul kütləsi Fsen/H₂O₂ mol nisbətindən asılıdır. Ferrosenin qatılığı 10^5 mol %-dən aşağı olanda polimerləşmə baş vermir. Ferrosenin qatılığı 10^3 – 10^5 mol% olduqda reaksiya yüksək sürətlə gedir və alınan PVP-nin molekul kütləsi yüksək olur. Ferrosenin qatılığı 10^3 mol %-dən çox olduqda reaksiya sürətinin və PVP-nin molekul kütləsinin asalması ferrosen fragmentində baş verən molekul daxili qırılma hesabına baş verir.
Açar sözlər: N-vinilpirrolidonun polimerləşməsi, redoks-høyəcanlandırıcı sistemlər, radikal polimerləşmənin inisiatoru.

POLYMERIZATION OF N-VINYLPYRROLIDONE ON REDOX-INITIATING SYSTEM WITH FERROCEN/H₂O₂

I.D.Akhmedov, N.Y.Melnikova

The synthesis of poly-N-vinylpyrrolidone (PVP) in a block on the initiating system of oxidation-reduction type with ferrocen/H₂O₂ as its component has been realized. Through experimental way and using IR-, PMR-, ^{13}C NMR-spectroscopy methods, it revealed that the velocity of the reaction and molecular mass of PVP are dependent on the amount of ferrocene involved on the stage of initiating: if concentration of ferrocene is less than 10^5 mole% (according to monomer), no initiation occurs; if concentration of ferrocene is within the range of 10^3 to 10^5 mole% the reaction proceeds with high velocity with formation of PVP with high molecular mass; if concentration of ferrocene is more than 10^3 mole%. The velocity of the reaction and molecular mass of PVP decreases due to the cessation of chain growth on the of ferrocene fragment undergoing the intermolecular break.

Keywords: polymerization of N-vinylpyrrolidone, redox-initiating systems, radical polymerization initiators.

Поступила в редакцию 28.12.2011