

УДК 544.23.057; 544.25.057

ФРОНТАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА С 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТОЙ И С АКРИЛАТОМ НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е. В. ГРИНЮК⁺, Л. П. КРУЛЬ

Кафедра высокомолекулярных соединений УО «Белорусский государственный университет», пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь.

Исследован процесс сополимеризации акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой и акриламида с акрилатом натрия, протекающие при точечном нагреве верхних слоев водных растворов мономеров и приводящие к получению функционализированных полиакриламидов и полиэлектролитных гидрогелей на их основе. Определены составы смеси, включающей мономеры, растворитель, инициатор и сшивающий агент, при которых сополимеризация протекает во фронтальном режиме. Определены скорость и температура фронта сополимеризации.

Ключевые слова: акриламид, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота, акрилат натрия, фронтальная полимеризация, сополимер, полиэлектролитный гидрогель.

Введение

Фронтальная полимеризация (ФП) – метод синтеза полимеров, отличающийся от других режимов полимеризации наличием подвижной узкой (обычно плоской) пространственной границы, в которой происходит реакция (фронт полимеризации) и которая отделяет исходный мономер от конечного продукта.

ФП имеет ряд преимуществ по сравнению с полимеризацией в массе: низкие энергозатраты, высокие скорости процесса, высокие степени конверсии мономеров и возможность осуществления полимеризации чистого мономера без использования растворителя [1].

Первое упоминание о ФП следует отнести к работе Пшежецкого и Тупикова, представленной в [2], в которой изучалась твердофазная полимеризация ацетальдегида в криогенных условиях под действием γ -облучения. Однако авторы работы не ставили перед собой задачи изучения явления фронтального распространения полимеризационной волны.

Целенаправленно заниматься исследованиями в области ФП начали в 1972 г. в ИХФ и ОИХФ АН СССР (Н. М. Чечило и др.) при полимеризации жидкого метилметакрилата в адиабатических условиях под высоким давлением [3]. В дальнейшем этим коллективом авторов были продолжены исследования по влиянию различных факторов на

ФП метилметакрилата [4–6].

После 1991 г. к этой теме подключилась группа исследователей во главе с профессором Пойманом (Университет Миссисипи, США) [7]. В 1996 г. Пойман и др. опубликовали обзорные работы, посвященные ФП [8, 9]. Благодаря их усилиям ФП при атмосферном давлении для широкого круга мономеров в настоящее время находит интерес во всем мире.

Первые эксперименты по проведению ФП в растворах мономеров описаны в [10], где показана возможность полимеризации некоторых мономеров в высококипящих растворителях, таких как диметилсульфоксид и диметилформамид. При проведении ФП в растворах следует иметь в виду, что может происходить разрушение фронта вследствие проявления эффекта Рэлея–Тейлора, особенно при проведении процесса в восходящем режиме [11]. В таких случаях рекомендуется стабилизировать фронт за счет использования мономеров, которые при ФП образуют гель, или применять добавки сшивающих агентов, также приводящих к образованию сшитых полимерных гелей.

Относительно новая область исследований ФП – получение гидрогелей. Первые результаты по этой теме были опубликованы в 2001 г. в статье [12]. Далее последовал ряд работ, посвященных изучению процесса ФП акриламида (АА) и его производных с целью получения гидрогелей

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: grinyuk@tut.by.

[13–16, 17]. Общим во всех этих работах является использование сшивающих агентов, таких как N,N'-метиленабисакриламид (МБАА) и триэтиленгликольдиметакрилат. Недавно была опубликована работа, в которой описано получение полиэлектролитных гидрогелей (ПЭГГ) при сополимеризации АА с 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой (АМПС) во фронтальном режиме [18].

Анализ имеющейся литературы по теме ФП показывает, что исследователями уделяется недостаточно внимания вопросам сополимеризации во фронтальном режиме, что могло бы значительно расширить круг возможных продуктов, в особенности, при проведении процесса в водных растворах мономеров.

Цель работы – исследование процессов фронтальной сополимеризации АА с акрилатом натрия (АNa) и с АМПС в водных растворах с целью получения ПЭГГ.

Материалы и методы проведения исследования

Мономеры, АМПС с содержанием основного вещества 99,0% производства фирмы «Aldrich» и АА с содержанием основного вещества 98,0% производства фирмы «Fluka», сшивающий агент МБАА с содержанием основного вещества 96,0% производства фирмы «Acros» и термический инициатор персульфат аммония (ПСА) по ГОСТ 20478–75 изм 1, 2, 3 марки х.ч. были использованы без предварительной очистки. АNa получали путем нейтрализации предварительно перегнанной под вакуумом акриловой кислоты производства ЗАО «Вектон» (квалификация ч). В качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Все реакции проводили при атмосферном давлении. Растворы для проведения фронтальной сополимеризации в присутствии сшивающего агента готовили следующим образом: АА растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды, исходя из растворимости при 25 °С, затем к полученному раствору добавляли расчетное количество АМПС или АNa и по каплям добавляли воду до полного растворения мономеров. К гомогенному раствору мономеров добавляли сшивающий агент, после полного растворения которого добавляли расчетное количество инициатора. Исследовали системы со следующим мольным соотношением мономеров в растворах (АА:АМПС): 40:60; 25:75; 0:100, (АА:АNa): 90:10; 75:25; 60:40; 50:50; 40:60; 25:75. Концентрацию инициатора варьировали в диапазоне от 0,05 мол.% до 4 мол.% от общего содержания мономеров в смеси, концентрация сшивающего агента во всех опытах составляла 0,1 мол.% от общего содержания мономеров в смеси. Приготовленную реакционную смесь в объеме 2 мл с помощью дозатора перенесли в пробирку с внутренним диаметром 5 мм. Полимеризацию инициировали путем точечного

нагрева верхних слоев раствора мономеров в пробирке при помощи паяльника.

Термопару, соединенную с цифровым мультиметром, использовали для наблюдения за изменением температуры полимеризационного фронта. Скорость полимеризационных фронтов определяли измерением расстояния, пройденного фронтом за определенный временной интервал.

Схематичное представление осуществления процесса фронтальной сополимеризации показано на рис. 1.



Рисунок 1 – Схема проведения процесса фронтальной сополимеризации

Результаты исследования и их обсуждение

Ранее в работе [18] нами была показана возможность получения водорастворимых сополимеров АА с АМПС при мольной концентрации АМПС в мономерной смеси $\leq 60\%$. В настоящей же работе основное внимание было уделено получению ПЭГГ на основе сополимеров АА с АМПС и АА с АNa в присутствии МБАА в качестве сшивающего агента, а также при отсутствии МБАА в случае сополимеризации АА с АNa.

В табл. 1 представлены использованные составы исходных мономерных смесей и скорости фронтов при сополимеризации АА с АМПС в присутствии МБАА.

Таблица 1 – Исследованные составы полимеризуемых растворов мономеров АА и АМПС и скорости распространения фронтов полимеризации

Концентрация инициатора, мол. %	Мольное соотношение мономеров АА:АМПС		
	40:60	25:75	0:100
	Скорость фронта полимеризации, см/мин		
0,30	–	–	–
0,50	0,9	–	–
1,00	1,7	–	–
2,00	2,0	–	–
4,00	2,1	0,9	–

Примечание. Прочерки означают, что здесь и в табл. 2 и 3, полимеризация во фронтальном режиме не протекает.

Сравнивая представленные в табл. 1 результаты с результатами работы [18] можно видеть, что введение МБАА в исходные мономерные смеси позволяет снизить минимально необходимые для осуществления ФП концентрации инициатора и расширить возможные составы мономерных смесей в сторону увеличения содержания АМПС. Так, при сополимеризации АА и АМПС с мольным соотношением 40:60 в отсутствие сшивающего агента процесс самопроизвольно протекает при минимальной концентрации инициатора, равной 1 мол.% [18]. Добавление МБАА при сополимеризации АА и АМПС с мольным соотношением 40:60 позволяет провести ФП уже при концентрации инициатора, равной 0,5 мол.%. При сополимеризации АА и АМПС с мольным соотношением мономеров, равным 25:75, при добавлении сшивающего агента процесс самопроизвольно протекает при концентрации ПСА, равной 4 мол.%, в то время как в отсутствие МБАА процесс сополимеризации во фронтальном режиме не протекает вовсе [18]. Фронтальная гомополимеризация АМПС как с МБАА, так и без него в исследованном диапазоне концентраций инициатора не наблюдалась.

Поскольку до настоящей работы исследований в области сополимеризации АА с АNa в водных растворах во фронтальном режиме нами не проводилось, было решено вначале изучить возможность осуществления сополимеризации без использования МБАА.

В табл. 2 представлены использованные составы исходных мономерных смесей и скорости фронтов при сополимеризации АА с АNa без МБАА.

Из табл. 2 видно, что увеличение содержания АNa в исходной смеси мономеров негативно отражается на возможности осуществления сополимеризации во фронтальном режиме. Так, при мольном соотношении АА:АNa, равном 90:10 процесс самопроизвольно протекает уже при концентрации инициатора ПСА 0,1%; при мольном соотношении, равном 60:40 – при концентрации ПСА 0,25%; при мольном соотношении, равном 50:50 – при 0,5%-ой концентрации ПСА. Процесс сополимеризации при мольном соотношении 25:75 во фронтальном режиме протекает только

при концентрации ПСА 4%. Следует отметить, что во всех случаях, независимо от использованной концентрации инициатора, наблюдалось образование нерастворимых в воде продуктов – ПЭГГ.

При сравнении результатов по сополимеризации АА с АNa с результатами работы [18] можно видеть, что для осуществления сополимеризации АА с АNa во фронтальном режиме требуются несколько большие концентрации ПСА, чем для сополимеризации АА с АМПС. Так, при мольном соотношении АА:АМПС, равном 75:25, процесс самопроизвольно протекает уже при концентрации ПСА 0,05%, в то время как для сополимеризации АА с АNa при том же мольном соотношении необходимо использовать ПСА в концентрации не ниже 0,1%. При других мольных соотношениях мономеров наблюдается тот же эффект. Следует отметить, что в случае сополимеризации АА с АNa при любых использованных в работе соотношениях мономеров и концентрациях инициатора даже без использования МБАА наблюдается образование ПЭГГ в отличие от сополимеризации АА с АМПС, где при соотношении АА:АМПС, равном 75:25, происходит образование водорастворимых сополимеров.

Несмотря на то, что при сополимеризации АА с АNa без МБАА происходит образование ПЭГГ, дополнительное введение добавок МБАА в исходную реакционную смесь позволяло надеяться на расширение возможных составов мономерных смесей, сополимеризующихся во фронтальном режиме, на снижение минимально необходимой концентрации инициатора, а также на получение ПЭГГ с регулируемыми свойствами.

В табл. 3 представлены результаты экспериментов по сополимеризации АА с АNa при различных мольных соотношениях мономеров в присутствии МБАА. Из нее видно, что при добавлении МБАА в реакционную смесь наблюдается увеличение скорости фронта полимеризации при содержании АNa в мономерной смеси не более 50%, а также становится возможным получение ПЭГГ в системах, в которых в отсутствие МБАА ФП не протекает. Например, при соотношении АА:АNa, равном 90:10, и концентрации ПСА

Таблица 2 – Составы полимеризуемых растворов мономеров АА и АNa и скорости распространения фронтов полимеризации

Концентрация инициатора, мол.%	Мольное соотношение мономеров АА:АNa					
	90:10	75:25	60:40	50:50	40:60	25:75
Скорость фронта полимеризации, см/мин						
0,05	–	–	–	–	–	–
0,10	1,62	1,38	–	–	–	–
0,25	2,40	2,64	1,32	–	–	–
0,50	2,88	2,82	1,14	1,38	0,72	–
1,00	3,36	3,90	2,10	2,70	1,20	–
2,00	3,96	5,82	2,52	–	1,56	–
4,00	5,58	5,82	2,41	–	1,67	0,96

Примечание. Пустая ячейка означает, что реакция не проводилась.

Таблица 3 – Составы полимеризуемых растворов мономеров АА и АNa в присутствии МБАА и скорости распространения фронтов полимеризации

Концентрация инициатора, мол. %	Мольное соотношение мономеров АА:АNa					
	90:10	75:25	60:40	50:50	40:60	25:75
	Скорость фронта полимеризации, см/мин					
0,05	1,38	1,68	–	–	–	–
0,10	1,98	1,92	1,14	–	–	–
0,25	2,76	3,30	1,47	0,84	–	–
0,50	3,54	3,54	2,22	1,39	0,66	–
1,00	3,72	4,68	2,34	1,91	1,17	–
2,00	6,36	3,90	3,51	2,26	1,10	–
4,00	8,46	–	4,68	2,67	1,50	–

Примечание. Пустая ячейка означает, что реакция не проводилась.

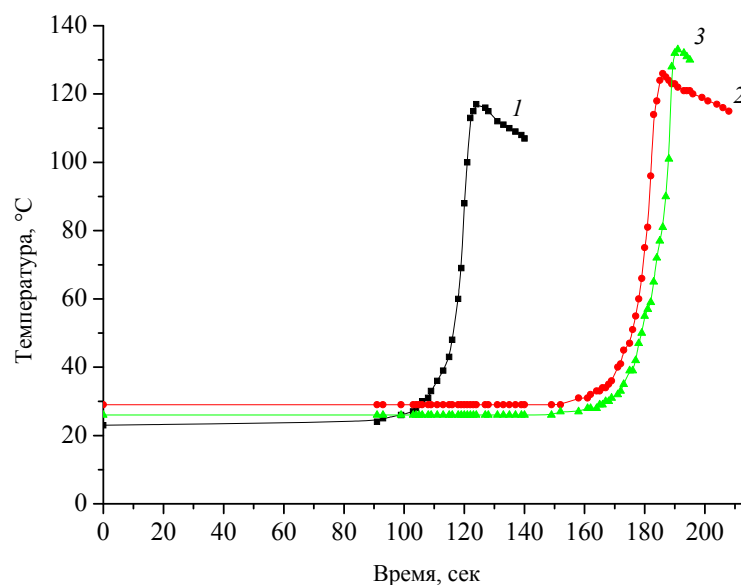


Рисунок 2 – Температурные профили при сополимеризации: 1 – АА с АМПС в присутствии МБАА; 2 – АА с АNa; 3 – АА с АNa в присутствии МБАА; мольное соотношение мономеров 40:60

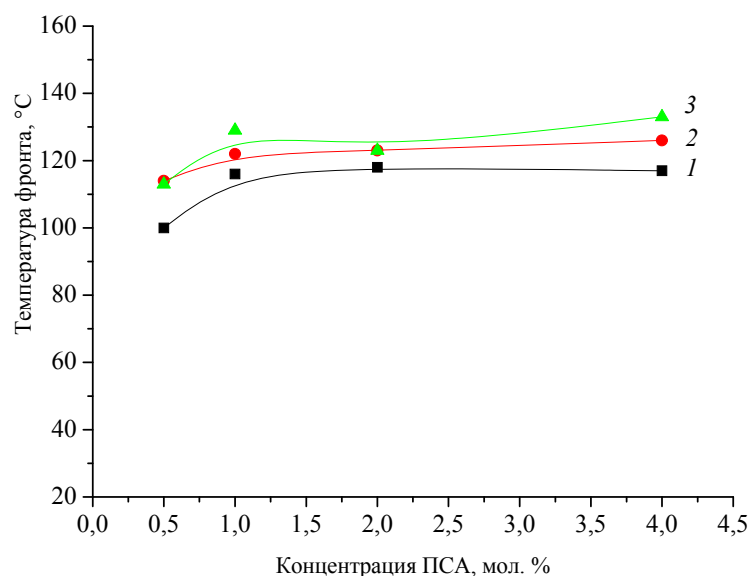


Рисунок 3 – Зависимости температуры фронта от концентрации инициатора при сополимеризации: 1 – АА с АМПС в присутствии МБАА; 2 – АА с АNa; 3 – АА с АNa в присутствии МБАА; мольное соотношение мономеров 40:60

0,05% ФП не протекает (табл. 2). Однако в присутствии МБАА ФП проходит с образованием гидрогеля.

При проведении сополимеризации во всех

случаях при помощи термопары отмечалось изменение температуры в определенной точке системы с течением времени. На основании этих данных построены температурные профили. Типичный

вид температурных профилей при АА с АМПС и с АNa при мольном соотношении мономеров 60:40 представлен на рис. 2. Видно, что температура резко возрастает при приближении полимеризационного фронта к термопаре, что подтверждает протекание процесса во фронтальном режиме. Из рис. 2 также видно, что в случае сополимеризации АА с АNa температура фронта несколько выше, чем при сополимеризации АА с АМПС в присутствии МБАА, а в случае сополимеризации АА с АNa в присутствии МБАА температура фронта еще более повышается. Аналогичное влияние на температуру природы мономеров и наличия МБАА наблюдается и при других соотношениях мономеров.

На значения температуры фронтов оказывает также влияние и концентрация инициатора. На рис. 3 представлены зависимости температуры фронта при ФП АА с АМПС и с АNa при мольном соотношении мономеров 60:40 от концентрации ПСА. Из него видно, что с увеличением концентрации инициатора с 0,5 до 1% наблюдается небольшое увеличение температуры фронта. Дальнейшее повышение концентрации инициатора до 4% мало сказывается на ее величине. Аналогичный ход кривых зависимостей температуры фронта сополимеризации от концентрации инициатора наблюдается и при других мольных соотношениях мономеров.

Заключение

Показана возможность получения сополимеров и ПЭГГ при сополимеризации АА с АМПС и АА с АNa во фронтальном режиме в водных растворах мономеров.

Изучено влияние концентрации инициатора ПСА, а также мольного соотношения сомономеров АА, АМПС и АNa в реакционной смеси на возможность их сополимеризации во фронтальном режиме и на скорость распространения фронта полимеризации. Выявлено, что увеличение концентрации ПСА способствует возрастанию скорости движения фронта полимеризации.

Увеличение содержания ионогенного сомомера в исходной смеси негативно сказывается на возможности осуществления сополимеризации во фронтальном режиме, приводя к необходимости увеличения концентрации инициатора.

Введение МБАА в исходную мономерную смесь приводит к стабилизации полимеризационного фронта, что позволяет повысить скорость процесса, а также в ряде случаев снизить минимальную концентрацию инициатора, необходимую для осуществления сополимеризации во фронтальном режиме.

Обозначения

ФП – фронтальная полимеризация; МБАА – N,N'-метиленисакриламид; ПЭГГ – полиэлек-

тролитные гидрогели; АА – акриламид; АМПС – 2-акриламидо-2-метилпропансульфоокислота; АNa – акрилат натрия; ПСА – персульфат аммония; мол – мольный.

Литература

1. Dzhardimalieva, G.I. Frontal Polymerization of Metal-Containing Monomers: A Topical Review / G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo, V.A. Volpert // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. – 2002. – Vol. 12. – P. 1–21.
2. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, сборник статей: сб. науч. ст. / АН СССР; отв. ред. Г.С. Колесников. – М.: Наука, 1963. – 247 с.
3. Чечило, Н.М. О явлении распространения реакции полимеризации / Н.М. Чечило, Р.Ю. Хвиливитский, Н.С. Ениколопян // *ДАН СССР*. – 1972. – Т. 204. – С. 1180.
4. Chechilo, N.M. Structure of the Polymerization Wave Front and Propagation Mechanism of the Polymerization Reaction / N.M. Chechilo, N.S. Enikolopyan // *Dokl. Phys. Chem.* – 1974. – Vol. 214. – P. 174–176.
5. Chechilo, N.M. Effect of the Concentration and Nature of Initiators on the Propagation Process in Polymerization / N.M. Chechilo, N.S. Enikolopyan // *Dokl. Phys. Chem.* – 1975. – Vol. 221. – P. 392–394.
6. Chechilo, N.M. Effect of Pressure and Initial Temperature of the Reaction Mixture during Propagation of a Polymerization Reaction / N.M. Chechilo, N.S. Enikolopyan // *Dokl. Phys. Chem.* – 1976. – Vol. 230. – P. 840–843.
7. Pojman, J.A. Traveling Fronts of Methacrylic Acid Polymerization / J.A. Pojman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – Vol. 113, № 16. – P. 6284–6286.
8. Pojman, J.A. Free-Radical Frontal Polymerization: Self-Propagating Thermal Reaction Waves / J.A. Pojman, V.M. Ilyashenko, A.M. Khan // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1996. – Vol. 92. – P. 2824–2836.
9. Khan, A.M. The Use of Frontal Polymerization in Polymer Synthesis / A.M. Khan, J.A. Pojman // *Trends Polym. Sci. (Cambridge, U.K.)*. – 1996. – Vol. 4. – P. 253–257.
10. Pojman, J.A. Frontal Polymerization in Solution / J.A. Pojman, G. Curtis, V.M. Ilyashenko // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 115. – P. 3783–3784.
11. Pojman, J. A. FP-review 2012 / J. A. Pojman // *Polymer Science*. – 2012. – Vol. 4. – P. 957–980.
12. Washington, R.P. Frontal Polymerization Synthesis of Temperature-Sensitive Hydrogels / R.P. Washington, O. Steinbock // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123. – P. 7933–7934.
13. Lu, G.D. Preparation of Porous Polyacrylamide Hydrogels by Frontal Polymerization / G.D. Lu, Q.Z. Yan, C.C. Ge // *Polym. Intern.* – 2007. – Vol. 56. – P. 1016–1020.
14. Feng, Q. Synthesis of Macroporous Polyacrylamide and Poly(N-Isopropylacrylamide) Monoliths Via Frontal Polymerization and Investigation of Pore Structure Variation of Monoliths / Q. Feng, Q. Yan, C. Ge // *Chinese J. Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 27. – P. 743–753.
15. Gavini, E. Frontal Polymerization as a New Method for Developing Drug Controlled Release Systems (DCRS) Based on Polyacrylamide / E. Gavini, A. Mariani, G. Rassa [et al.] // *Eur. Polym. J.* – 2009. – Vol. 45. – P. 690–699.
16. Alzari, V. Stimuli Responsive Hydrogels Prepared by Frontal Polymerization / V. Alzari, O. Monticelli, D. Nuvoli [et al.] // *Biomacromolecules*. – 2009. – Vol. 10. – P. 2672–2677.
17. Li, J. Preparation of Konjac Glucomannan-Based Superabsorbent Polymers by Frontal Polymerization / J. Li, J. Ji, J. Xia, B. Li // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – Vol. 87. – P. 757–763.
18. Гринюк, Е.В. Получение сополимеров акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоокислоты методом фронтальной полимеризации / Е.В. Гринюк, О.Г. Дук, И.В. Шереш, Л.П. Круль // *Журнал прикладной химии*. – 2014. – Т. 87, Вып. 12. – С. 1841–1845.

Grinyuk E. V. and Krul L. P.

Frontal copolymerization of acrylamide with 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and with sodium acrylate in aqueous solutions.

The work presents investigations of copolymerization processes between acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid as well as acrylamide with sodium acrylate occurring during point heating in the upper layers of aqua solutions of the monomers. The processes are leading to formation of functionalized polyacrylamides and polyelectrolyte hydrogels on their base. Formulations of the blends have been obtained that contain the monomers, a solvent, initiator and a cross-linking agent promoting copolymerization to take place in the frontal regime. The velocity and temperature of the copolymerization front has been determined.

Keywords: acrylamide, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, sodium acrylate, frontal polymerization, copolymer, polyelectrolyte hydrogel.

Поступила в редакцию 21.03.2016.

© Е. В. Гринюк, Л. П. Круль, 2016.