

# P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

## Od Redakcji

*Tradycyjnie już, od kilkunastu lat podwójny zeszyt naszego czasopisma nr 7—8 w znacznej części poświęcony jest tematyce polimerowej prezentowanej podczas corocznych zjazdów PTChem. Obecny zeszyt zawierający 10 takich artykułów dotyczy XLVII Zjazdu PTChem, który odbył się we Wrocławiu w dniach 13—16 września 2004 r.*

*Redakcja serdecznie dziękuje Profesorowi Andrzejowi Dudzie, Przewodniczącemu Sekcji Polimerów PTChem, za cenną pomoc w przygotowaniu niniejszego zeszytu.*

EDGAR BORTEL, EWA WITEK, ANDRZEJ KOCHANOWSKI, MARCIN PAZDRO

Uniwersytet Jagielloński

Wydział Chemii

ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

e-mail: bortel@chemia.uj.edu.pl

## Poliwinyloamina źródłem nowych możliwości rozwoju polimerów hydrofilowych<sup>\*)</sup>

POLYVINYLAMINE — A BASE FOR NEW ROUTES IN HYDROPHILIC POLYMERS DEVELOPMENT

**Summary** — A review of a many-year-long research on the method of preparation of polyvinylamine (PVAm) precursor suitable for implementation into industry has been presented. Just a few years ago BASF introduced the production of poly(*N*-vinylformamide) (PNVF) from easily polymerizing *N*-vinylformamide (NVF). PNVF hydrolysis in mild conditions leads to PVAm [equation (4)], which is now available on the market as well as NVF, and PNVF. The results of own research concerning NVF structure investigation were discussed. <sup>13</sup>C NMR investigations let explain the higher reactivity of this monomer than of isomeric acrylamide. It was also found that PNVF hydrolysis in both acidic or basic environment was accompanied with ammonia evolution, not described up to now in the literature, what resulted in formation of some amount of  $\gamma$ -lactam units in PVAm [equation (5)]. The presence of NH<sub>2</sub> groups in PVAm, bonded with backbone, creates various possibilities of their functionalization (Scheme A). Low solubility of PVAm in

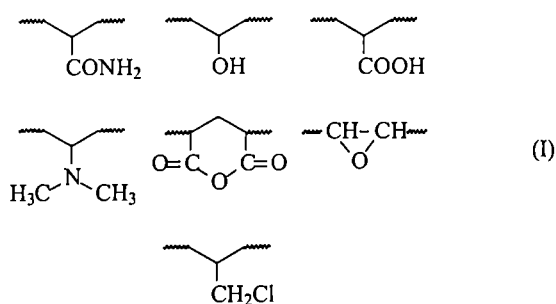
<sup>\*)</sup> Artykuł zawiera materiał przedstawiony w ramach XLVII Zjazdu PTChem, Wrocław, 12—17 września 2004 r.

organic solvents is really a disadvantage but carrying out the polyreactions and then modification reactions in microemulsions let overcome it. Polymerization of methacrylamide in microemulsion with subsequent crosslinking with glutaric aldehyde [reaction (6), Fig. 5 and 6] is given as an example of this manner. NVF polymerization in microemulsion is a subject of another paper of the authors.

**Key words:** *N*-vinylformamide, poly(*N*-vinylformamide), hydrolysis, polyvinylamine, functionalization of amine groups, microemulsions.

#### PROBLEM WYTWARZANIA *N*-WINYLOFORMAMIDU

Minęło pół wieku od uruchomienia produkcji poliakryloamidu — pierwszego syntetycznego polimeru rozpuszczalnego w wodzie. Zapoczątkował on dzięki tej właściwości rozwój nowej dziedziny polimerowej (istotną rolę odgrywają w niej m.in. syntetyczne hydrożele, zwane inaczej superabsorbentami), a jego przydatność w różnych dziedzinach przemysłu stała się bodźcem do poszukiwań dalszych monomerów rozpuszczalnych w wodzie. Powstały długie listy [1] monomerów — niejonowych, kationowych i anionowych — z których jednak tylko mała część znalazła drogę do produkcji przemysłowej polimerów hydrofilowych. Wkrótce miało się okazać, że lepszym sposobem dopasowania tego rodzaju polimeru hydrofilowego do różnorodnych potrzeb użytkowych jest kopolimeryzacja odpowiednich monomerów, jak również funkcjonalizowanie następujących ugrupowań, na ogół hydrofilowych, obecnych w łańcuchu polimerowym:



Funkcjonalizowanie takich ugrupowań występujących w homo- lub kopolimerach pozwala na syntetyzowanie rozpuszczalnych w wodzie żywic amfifilowych, żywic amfoterycznych, amfolitów oraz polimerów z ugrupowaniami kompleksotwórczymi o działaniu specyficznym. Należy zaznaczyć, że polimery rozpuszczalne w wodzie podniosły na wyższy poziom liczne technologie w różnych procesach produkcyjnych. Mianowicie umożliwiły m.in. wiercenia poszukiwawcze w trudnych warunkach geologicznych [2, 3], a także wniosły istotny wkład do ochrony środowiska naturalnego. To samo dotyczy hydrożeli syntetycznych, które ponadto w ostatnich dwóch dekadach znacznie poprawiły komfort życia codziennego poprzez udostępnienie dawniej nieznanych tamponów lub pampersów.

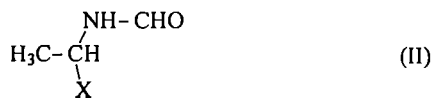
W przedstawionym wyżej zestawieniu grup funkcyjnych celowo pominięto I-rzędową aminę. Przez blisko pół wieku brakowało bowiem na rynku handlowym polimeru, w którym grupy  $\text{NH}_2$  byłyby bezpośrednio związane z atomami węgla w łańcuchu głównym.

Marzeniem pokoleń chemików uczestniczących w rozwoju polimerów hydrofilowych było opracowanie nadającej się do wdrożenia przemysłowego, syntezy poliwinylaminy (PVAm). PVAm, podobnie jak poli(alkohol winylowy), nie ma wyodrębnionego własnego monomeru. O ile w przypadku poli(alkoholu winylowego) nie było problemu ze znalezieniem prekursora, to taki problem zaistniał w przypadku PVAm — tutaj przez dziesiątki lat poszukiwania były nieskuteczne. Reakcja Hofmanna redukcji poliakryloamidu do PVAm zawiodła ze względu na silną degradację polimeru oraz liczne reakcje uboczne [2]. Taki stan rzeczy stwierdziliśmy również we własnych badaniach.

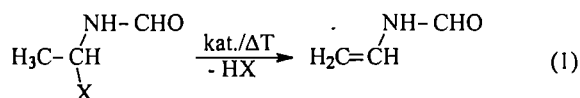
Poliwinylaminę próbowano otrzymać na drodze redukcji poli(1-nitroetyleny) [3], a także w wyniku aminolizy poli(chloroku winylu), jednak obie te metody nie miały szans na przemysłowe wdrożenie. Większe nadzieje stwarzały reakcje polegające na hydrolizie poli(*N*-winyloamidów) lub innych polimerów, w których grupa winylowa jest bezpośrednio związana z atomem azotu. Za przykład może służyć hydroliza poli(*N*-winyloimidu kwasu bursztynowego) [4] poli(tetrabutyro-*N*-winylokarbaminianu) [5] oraz poli(*N*-winyloacetamidu) [6, 7]. Stosunkowo najlepsze wyniki osiągnano w ostatnim przypadku, aczkolwiek i one nie były w pełni zadowalające. Hydroliza kwasowa poli(*N*-winyloacetamidu) wymaga bowiem stosowania dosyć drastycznych warunków, mianowicie użycia 1 M HCl w temp. 100 °C pod ciśnieniem w autoklawie. Skutek jest taki, że powstała poli(*N*-winyloaminę) zanieczyszczają trudne do oddzielenia produkty uboczne.

Długoletnie badania doprowadziły w końcu do wniosku, że tylko *N*-amid z ugrupowaniem formaldehydowym może gwarantować łatwą hydrolizę, co oznaczało, że prekursorem PVAm powinien być poli(*N*-winyloformamid) (PNVF). Powstał jednak w związku z tym kolejny problem. W przeciwieństwie do wyższych homologów w szeregu *N*-amidów, PNVF nie można otrzymywać na drodze winylowania odpowiedniego aldehydu. Nastąpiły więc usilne poszukiwania możliwie prostej reakcji syntezy tego monomeru, którą to syntezę mógłby zaakceptować przemysł zarówno pod wzglę-

dem warunków procesowych, jak i ekonomicznych oraz ekologicznych. Ukazało się wiele prac na ten temat. Najważniejsze są omówione w artykule referatowym opublikowanym przez Krönera i wsp. [7]. Ostatecznie aprobatę przemysłową znalazły trzy  $\alpha$ -podstawione *N*-etyloformamidy o ogólnym wzorze:

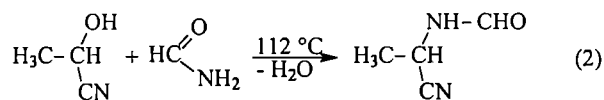


gdzie: X = -NH-CHO, -OAc lub -CN, z których w wyniku eliminacji podstawnika X można uzyskać PNVF w reakcji (1):

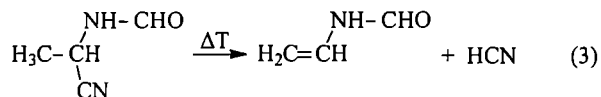


Do dalszych prób na większą skalę zakwalifikowano więc *N*-( $\alpha$ -*N*-formamidoetylo)formamid (czyli etylidenobisformamid), *N*-( $\alpha$ -acetoksyetylo)formamid oraz *N*-( $\alpha$ -cyanoetylo)formamid. Wszystkie te trzy związki poddane pirolizie przekształcają się w *N*-winyloformamid.

Najlepszym substratem w omawianej syntezie okazał się *N*-( $\alpha$ -cyanoetylo)formamid. Otrzymuje się go z nitrilu kwasu mlekowego oraz formamidu, co ilustruje równanie (2) (nie uwzględniające reakcji ubocznych):



Następne odszczepienie cyjanowodoru jest reakcją endotermiczną i przebiega bez produktów ubocznych, co m.in. zadecydowało, że ta wersja syntezy NVF przyjęta została przez firmę BASF do realizacji w skali instalacji wielkoprzemysłowej uruchomionej w 2002 r.



Jej dalszą zaletą jest stosunkowo mała entalpia odszczepienia ( $\Delta H = 71,77$  kJ/mol). Uwolniony HCN usuwany jest przy tym na drodze absorpcji w skrubkach, a nie w wyniku destylacji. Proces pirolizy (3) przebiega pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. ok. 275 °C. Warto ponadto podkreślić, że *N*-winyloformamid jest wytwarzany w BASF z tak tanich substratów jak aldehyd octowy i formamid.

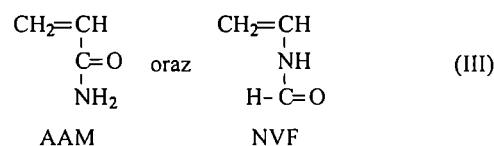
W dalszej części artykułu zostały omówione specyficzne właściwości *N*-winyloformamidu jako prekursora poliwiniloaminy na tle zarówno prac prowadzonych w ośrodkach zagranicznych, jak i badań własnych. Wyniki rozeznania laboratoryjnego dokonanego z zastoso-

waniem monomeru odczynnikowego stwarzają z chwilą uruchomienia jego produkcji przemysłowej podstawy dalszego rozwoju polimerów hydrofilowych w nowych kierunkach, również nakreślonych w niniejszym opracowaniu.

#### SPECYFICZNE WŁAŚCIWOŚCI *N*-WINYLOFORMAMIDU

Bez wątpienia NVF stanowi najodpowiedniejszy prekursor poliwiniloaminy, którą z kolei dzięki obecności pierwszorzędowych grup aminowych można na wiele sposobów modyfikować chemicznie. Istnieją więc potencjalne możliwości uzyskania na tej drodze dostępu do nowych polimerów specjalnego przeznaczenia oraz do nowych polielektrolitów. Wcześniej należy jednak NVF spolimeryzować, a uzyskany PNVF poddać hydrolizie kwasowej lub zasadowej. Nasuwało się w związku z tym pytanie, czy oba te procesy przebiegają bezproblemowo?

Otóż NVF jest amidem „odwróconym” w stosunku do akryloamidu (AAM), co wynika ze wzoru (III):



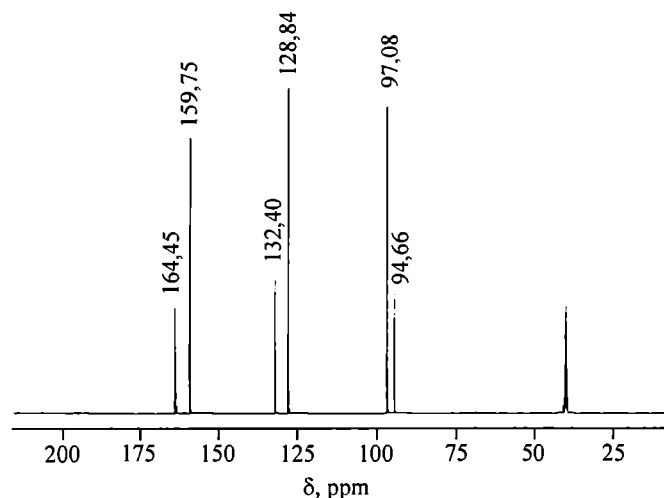
Na masie cząsteczkowej ( $M = 71$  g/mol) oraz identycznym składzie chemicznym kończą się jednak podobieństwa obu tych rozpuszczalnych w wodzie monomerów. AAM jest stałą substancją krystaliczną, podczas gdy NVF stanowi klarowną ciecz wrzącą w temp. 85 °C pod ciśnieniem 10 mbar (10 hPa), którą można długo przechowywać w temp. ok. 0 °C.

Jak już wspomnieliśmy, od roku 2002 firma BASF produkuje NVF w skali wielkoprzemysłowej i dostarcza go na rynek w postaci polimerów o różnym stopniu hydrolizy [7]. Jak to zwykle bywa, również w tym przypadku praktyka wyprzedziła badania podstawowe i dlatego pojawiło się wiele kontrowersji dotyczących zachowania się NVF podczas polimeryzacji oraz PNVF w toku hydrolizy.

Uderzał m.in. fakt braku opublikowanego widma  $^{13}\text{C}$  NMR *N*-winyloformamidu. Sporządziliśmy takie widmo [8] i było ono inne niż można było oczekiwać (rys. 1). Zamiast przewidywanych 3 sygnałów pojawiło się ich 6 o charakterze dubletów.

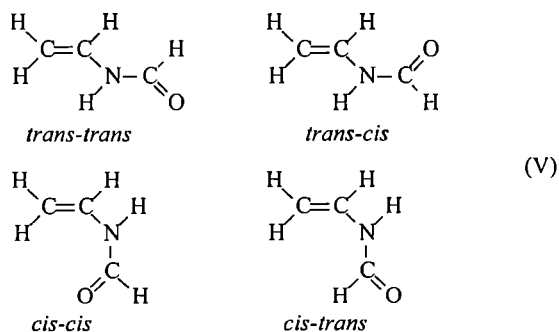
Przesunięcia chemiczne ( $\delta$ , ppm, DMSO) pochodzące od atomów węgla a, b oraz c we wzorze IV wynoszą: 94,66 + 97,08 (a); 128,24 + 132,40 (b) i 159,75 + 164,45 (c).





Rys. 1. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR *N*-winyloformamidu  
Fig. 1.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of *N*-vinylformamide

Należało więc wyjaśnić przyczynę podwójnych przesunięć w odniesieniu do każdego z atomów C. Oczywiście należy pamiętać, że w cząsteczce NVF występuje silne sprzężenie elektronów  $\pi$  wiązania podwójnego z elektronami  $\pi$  wiązania karbonylowego poprzez wolną parę elektronową na atomie azotu. Prowadzi to do zmiany hybrydyzacji tego atomu z  $\text{sp}^3$  do  $\text{sp}^2$  i tym samym do utworzenia struktury, w której wszystkie atomy cząsteczki leżą w jednej płaszczyźnie. Silne sprzężenie powoduje, iż utrudniony jest obrót grupy zarówno winylowej, jak i formylowej. W przypadku całkowitego „zamrożenia” mogą istnieć 4 konformery spełniające warunek istnienia struktury płaskiej (sprzężony):



Konformery te były przedmiotem szczegółowej analizy prowadzonej przez Mardla, Spange i współpr. [9] na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych. Przeprowadziliśmy podobne obliczenia [10], stosując takie samo oprogramowanie jak w [9] [program obliczeniowy „mopac” (parametryzacja AM1 i PM3), program wizualizacyjny „MOLDEN”]. Otrzymane wyniki pokrywały się pod każdym względem. Na przykład energie dotyczące poszczególnych konformerów uzyskane w obliczeniach półempirycznych (AM1) wynosiły odpowiednio (w kJ/mol):  $E_{\text{trans-cis}} = -90.31$ ;  $E_{\text{trans-trans}} = -92.88$ ;

$E_{\text{cis-trans}} = -89.96$ ;  $E_{\text{cis-cis}} = -82.00$ . Istotne jest to, że wartości energii tworzenia, a nawet kolejność wzrastania tej energii w przypadku poszczególnych konformerów różniły się w zależności od metody obliczeniowej. Tak więc, według wyników obliczeń uzyskanych zarówno przez autorów pracy [9], jak i przez nasz zespół, poziomy energii tworzenia rozważanych konformerów otrzymane z zastosowaniem półempirycznej metody AM1 tworzą następujący szereg:

$E_{\text{trans-trans}} < E_{\text{trans-cis}} \approx E_{\text{cis-trans}} < E_{\text{cis-cis}}$ ,  
podczas gdy szereg takich samych energii uzyskanych półempiryczną metodą (PM3) ma postać:

$$E_{\text{trans-trans}} < E_{\text{cis-trans}} \approx E_{\text{trans-cis}} < E_{\text{cis-cis}}$$

Natomiast obliczenia *ab-initio* (RHF) pozwalają na uszeregowanie stanów energetycznych rozważanych konformerów w następujący sposób:

$$E_{\text{trans-cis}} \approx E_{\text{trans-trans}} < E_{\text{cis-cis}} \approx E_{\text{cis-trans}}$$

Uznając obliczenia *ab-initio* za dokładniejsze od metod półempirycznych autorzy [10] przypisali obserwowane sygnały w widmach NMR konformerom *trans-cis* (struktura dominująca) oraz *trans-trans*. Analiza subtelnej struktury widma protonowego dawała zresztą wyraźne przesłanki ku takiemu wyborowi.

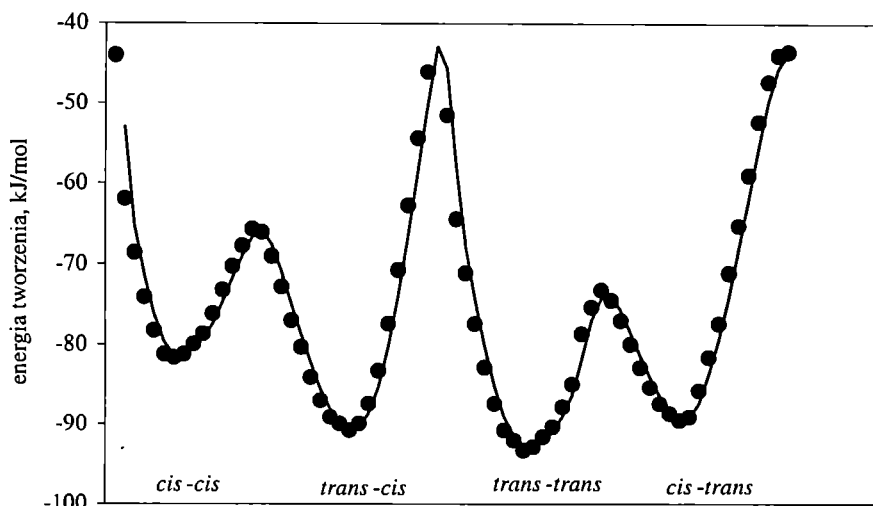
Jednakże niewielkie różnice w poziomach energetycznych oraz różna kolejność energii poszczególnych konformerów sprawiają, iż wyjaśnienie dlaczego obserwujemy w widmach tylko dwa konformery (por. rys. 1) na podstawie samych tylko obliczeń kwantowo-mechanicznych jest mało przekonujące.

W celu wytłumaczenia tej kwestii przeprowadziliśmy dodatkowe obliczenia mające wyjaśnić jak zmienia się energia struktury w trakcie wykonywania obrotów przez grupę winylową lub formylową. Do obliczeń wykorzystaliśmy wspomniane już metody półempiryczne AM1 oraz PM3. Wyniki obliczeń przedstawia rys. 2.

Z rysunku 2 wynika, że o ile obrót grupy formylowej (przejścia typu *X-cis*  $\leftrightarrow$  *X-trans*) wiąże się z przekroczeniem stosunkowo dużej bariery energetycznej, o tyle obrót grupy winylowej (przejścia typu *cis-X*  $\leftrightarrow$  *trans-X*) charakteryzuje się pokonaniem stosunkowo niewielkiej bariery potencjału. W temperaturze pomiaru mamy więc do czynienia z przejściami konformerów *cis-cis* oraz *cis-trans* w odpowiednie, o mniejszej energii struktury *trans-cis* oraz *trans-trans*. Wykonane przez nas obliczenia doskonale tłumaczą obserwowane osobliwości widm NMR. Dokładniejszej analizy wymaga jeszcze wyjaśnienie ilościowej zależności pomiędzy obsadzeniem obu konformerów.

Zarejestrowane przez nas widmo  $^1\text{H}$  NMR (rys. 3) całkowicie odpowiada widmu  $^{13}\text{C}$  NMR z rys. 1. Przy porządkowaniu poszczególnych sygnałów do odpowiednich protonów przedstawiono w tabeli 1.

Trzy sprzężone nukleofilowe centra obecne w cząsteczce oraz oddzielne wprowadzenie dwóch protonów do zasadowych ugrupowań  $-\text{N}$  i  $-\text{CO}$  muszą nadać monomerycznemu *N*-winyloformamidowi większą reaktywność w porównaniu z akryloamidem. Niewątpliwie,



Rys. 2. Wyniki obliczeń zależności zmian energetycznych od struktury konformerów NVF  
 Fig. 2. Results of calculations of dependence of energetic changes on the structure of NVF conformers

T a b e l a 1. Przyporządkowanie sygnałów występujących w widmie  $^1\text{H}$  NMR *N*-winyloformamidu

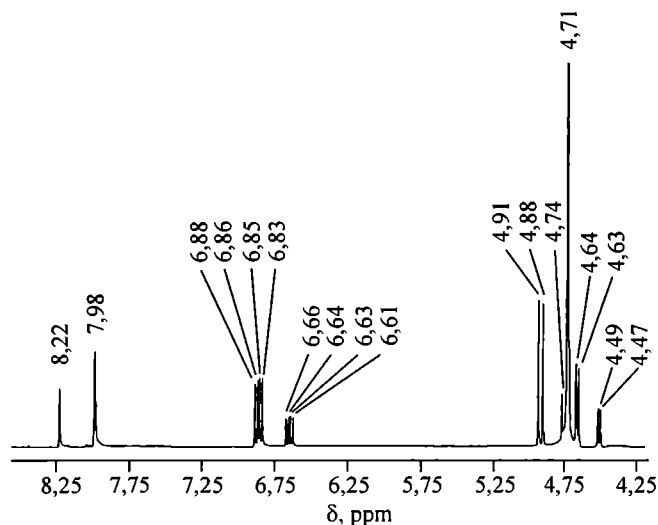
T a b l e 1. Assignment of the signals in  $^1\text{H}$  NMR spectrum of *N*-vinylformamide

Opis	Przesunięcie ppm	Integracja <sup>*)</sup>	Grupa
Singlet	8,22	0,3	-CHO
Singlet	7,98	0,7	-CHO
Dublet Dubletów (0,64) <sup>***)</sup>	6,83—6,88	0,7	=CH-
Dublet dubletów	6,61—6,66	0,3	=CH-
Dublet	4,88—4,91	0,7	H(H <sup>trans</sup> )C=***)
Dublet(0,86) <sup>***)</sup>	4,71—4,74	0,3	H(H <sup>trans</sup> )C=***)
Dublet (0,76) <sup>***)</sup>	4,62—4,64	0,7	H <sup>cis</sup> (H)C=***)
Dublet (0,78) <sup>***)</sup>	4,47—4,49	0,3	H <sup>cis</sup> (H)C=***)

<sup>\*)</sup> Integracje wyznaczone z założeniem, że sumaryczne pole powierzchni sygnałów pochodzących od analogicznej grupy protonów w obu strukturach wynosi 1.

<sup>\*\*)</sup> Każdy z pików jest rozszczepiony z bardzo małą stałą sprzężenia spinowo-spinowego (w nawiasie podana wartość tego sprzężenia w Hz).

<sup>\*\*\*)</sup> Oznaczenia *trans* i *cis* w odniesieniu do wzajemnego położenia protonów.

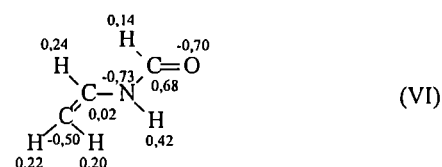


Rys. 3. Widmo  $^1\text{H}$  NMR produktu hydrolizy *N*-winyloformamidu (por. tabela 1)

Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the product of *N*-vinylformamide hydrolysis (see Table 1)

z dużą reaktywnością wiążą się takie zalety jak łatwość polimeryzacji i kopolimeryzacji, a w przypadku utworzonych już polimerów — możliwość zhydrolizowania merów *N*-winyloformamidowych do aminowych w łagodnych warunkach. Z drugiej jednak strony duża reaktywność może być przyczyną licznych reakcji ubocznych. Wielu autorów nie zwraca na nie uwagi, zwłaszcza gdy liczy się jedynie końcowy efekt aplikacyjny. Podejście do poli(*N*-winyloformamidu), prezentowane obecnie już w setkach patentów, jest podobne do tego jakie przyjęto w odniesieniu do polimerów akryloamidów. Tymczasem, pomimo że odpowiednie monomery są izomerami, mają one bardzo odmienne właściwości. Przyczyna tkwi w dwóch aktywnych protonach, z których w NVF jeden jest bezpośrednio przyłączony do elektrofilowego atomu węgla grupy karbonylowej, co

w sposób istotny zwiększa jego reaktywność. Zgodnie z obliczeniami podanymi w pracy [9], rozkład ładunków przy grupie karbonylowej i pozostałych grupach w izomerze zarówno *trans*, jak i *cis* jest następujący:



Obecność protonu przy grupie karbonylowej wpływa w istotny sposób na znacznie większą reaktywność NVF w porównaniu nie tylko z akryloamidem, ale także z pozostałymi homologami *N*-winyloamidowymi, któ-

rych polimery z powodu braku takiego protonu trudno hydrolizują do ugrupowań aminowych.

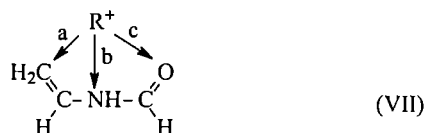
### POLIMERYZACJA N-WINYLOFORMAMIDU

Polimeryzacja *N*-winyloformamidu przebiega łatwo wg mechanizmu rodnikowego, zwłaszcza w roztworach wodnych. W związku ze znaczną reaktywnością monomeru nasuwa się pytanie, czy jego polimeryzacji nie towarzyszą zakłócenia? Otóż Gu, Zhu i współpr. [11] stwierdzili powstawanie żelu w pewnych warunkach polimeryzacji (polimeryzacja w masie bądź w stężonym NVF). Autorzy tego opracowania przypisali sieciowanie łańcuchów formowaniu się wiązań kowalencyjnych właśnie za pośrednictwem czynnego protonu przy grupie karbonylowej. W badaniach własnych również zaobserwowaliśmy tworzenie się żelu w warunkach większej konwersji, aczkolwiek były to żele usieciowane fizycznie, które ulegały całkowitemu rozpuszczeniu po upływie ok. 24 h w wyniku rozcieńczenia wodą. Produkty te były polimerami o wagowo średnim ciężarze cząsteczkowym przekraczającym  $105 \cdot 10^3$  g/mol.

W PNVF brak jest wiązań podwójnych C=C. Zgodnie z oczekiwaniami, w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR polimeru występują trzy sygnały, aczkolwiek dwa z nich, pochodzące od metinowych i metylenowych atomów C, są rozszczepione. Rozszczepienia te spowodowane są efektem taktyczności, która wynika tu z niesymetrycznego charakteru atomu węgla metinowego.

Pewną wadą NVF jest słaba rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Monomer ten dobrze rozpuszcza się w wodzie, nieco gorzej w toluenie. Tę ostatnią cechę można jednak wykorzystać w polimeryzacji rozpuszczalnikowo-strąceniowej. Uzyskuje się wtedy oligomery o ciężarach cząsteczkowych ( $M_n$ ) ok. 1500 g/mol.

W przypadku NVF można wykorzystywać wszystkie techniki polimeryzacji rodnikowej, nie wyłączając polimeryzacji w emulsji [12]; obecność trzech nukleofilowych centrów komplikuje natomiast polimeryzację jonową. Badania Madla i Spange [13, 14] dowiodły, że atak elektrofilowy inicjatora, zamiast następować wyłącznie na wiązanie podwójne, kieruje się preferencyjnie na obydwie heteroatomy NVF [wzór (VII)], w wyniku czego powstają jedynie małowielczesteczkowe oligomery:

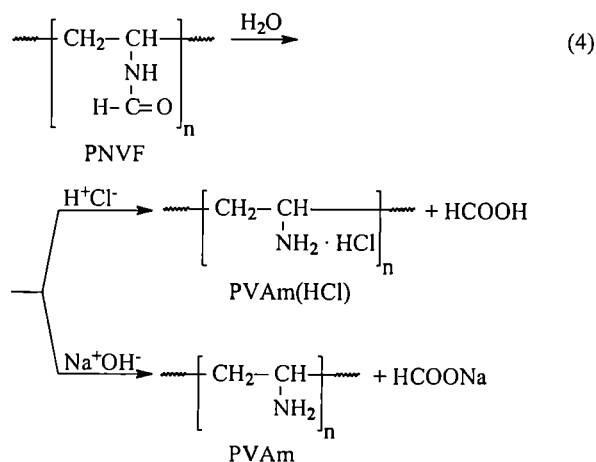


Skutek jest taki, że w przypadku b oraz c nie naruszone pozostaje wiązanie podwójne uczestniczące następnie w reakcjach ubocznych lub występujące w krótkim łańcuchu. Z własnych doświadczeń wynika, że oligomeryczne łańcuchy bez wiązań podwójnych można

uzyskać w wyniku polimeryzacji rodnikowej i rozpuszczalnikowo-strąceniowej [10]. Oligomery NVF, a zwłaszcza oligowinyloaminy, mają wiele zastosowań praktycznych [13].

### HYDROLIZA POLI(N-WINYLOFORMAMIDU)

Kontrowersyjne są także opisy procesów hydrolizy PNVF. Formalnie biorąc, proces ten powinien przebiegać wg następującego schematu:



W produktach hydrolizy zarówno kwasowej, jak i zasadowej nie występuje monomer, natomiast są obecne zanieczyszczenia w postaci kwasu mrówkowego lub jego soli. W razie potrzeby tego rodzaju produkty usuwa się metodą dializy, w praktyce hydrolizę można też prowadzić w mieszaninie metanolu z wodą, a powstały jako produkt uboczny mrówczan metylu oddestylować [15]. W wyniku hydrolizy kwasowej uzyskuje się polielektrolit kationowy o dużym stężeniu grup amonowych przyłączonych bezpośrednio do łańcucha, natomiast hydroliza zasadowa prowadzi do utworzenia słabej polizasady. Obydwa warianty hydrolizy merów *N*-winyloformamidowych okazały się najbardziej skutecznym sposobem uzyskiwania wielkocząsteczkowych polikationitów i syntezy poliamin zawierających rozmaite grupy funkcyjne.

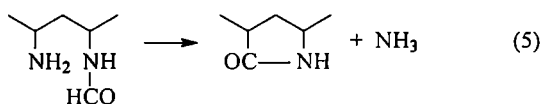
PNVF shydrolizowany zarówno częściowo, jak i całkowicie znajduje już obecnie szerokie zastosowanie praktyczne w takich dziedzinach jak: papiernictwo, produkcja farb i lakierów, apreturowanie włókien, produkcja materiałów klejących, kosmetyka, oczyszczanie wody lub sporządzanie płuczek wiertniczych.

Zainteresowanie PNVF oraz PVAm rośnie z roku na rok, do czego przyczyniły się restrykcje w stosowaniu poliakryloamidu. Produkty typu PVAm, dostępne na większą skalę dopiero od dwóch lat, są dostarczane przez koncern BASF na rynek pod nazwą handlową „Lupamin®”.

Na temat przebiegu hydrolizy PNVF do PVAm opublikowano wiele prac. Podnoszono w nich problem

niemożności uzyskania 100-proc. przemiany w przypadku hydrolizy kwasowej, która zatrzymuje się na stopniu przereagowania ok. 80 % [16]. Bardziej szczegółowe badania w tym zakresie przeprowadzili niedawno Gu, Zhu i Hrymak [15], którzy śledzili kinetykę przemiany w zależności od temperatury i stężenia HCl lub NaOH. Potwierdzono brak pełnej konwersji w warunkach hydrolizy kwasowej, natomiast przeprowadzając hydrolizę zasadową taką konwersję osiągnięto z zastosowaniem roztworu NaOH o stężeniu 1,408 M po upływie 11 h w temp. 70 °C, gdy stosunek molowy NaOH:PNVF przekraczał 1.

W publikacjach dotyczących hydrolizy pominięto jeden zasadniczy fakt, na który zwróciliśmy uwagę we własnych badaniach. Otóż podczas hydrolizy zasadowej PNVF wyczuwa się zapach amoniaku. Amoniak wydziela się także podczas hydrolizy kwasowej, o czym świadczy obecność w roztworze po hydrolizie jonów  $\text{NH}_4^+$ , które można wykryć za pomocą elektrody jonoselektywnej. Badania spektralne wykazały, że podczas hydrolizy PNVF, obok pierwszorzędowych grup aminowych powstają również ugrupowania  $\gamma$ -laktamowe zgodnie z równaniem:

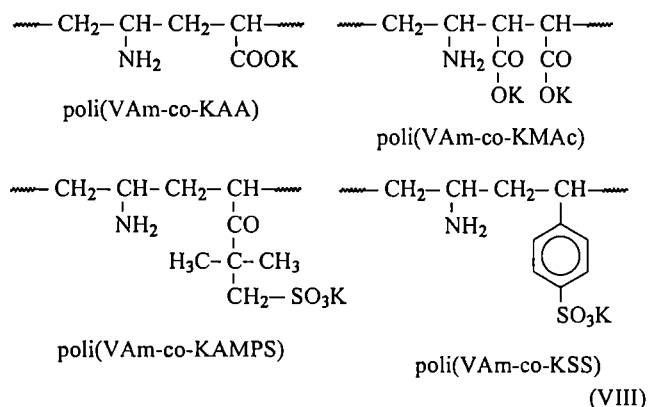


Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR produktu hydrolizy PNVF przedstawia rys. 4.

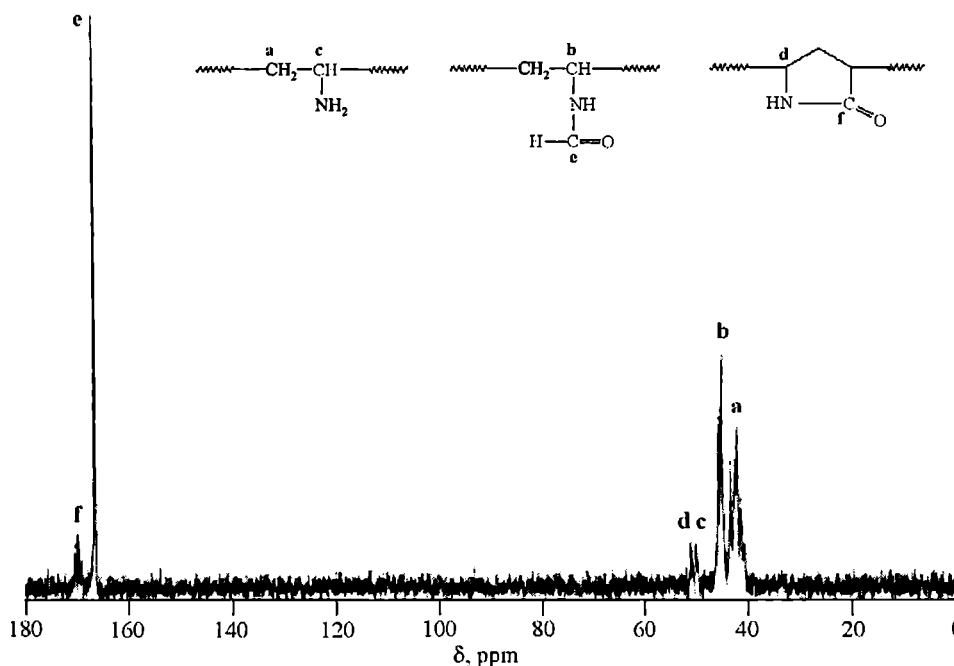
Tak więc hydroliza PNVF przebiega stosunkowo łatwo, nie jest pozbawiona jednak reakcji ubocznych spo-

wodowanych dużą reaktywnością obu protonów — związaną z grupą karbonylową oraz z atomem azotu. Z drugiej strony, ta duża reaktywność ułatwia azeotropową kopolimeryzację NVF z innymi komonomerami. Zagadnieniem kopolimeryzacji NVF zajmowali się jako pierwsi McCormik i współpracownicy [17—19]. Wyznaczając współczynniki reaktywności w kopolimeryzacji NVF z kwasami: akrylowym (AA), 2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowym (AMPS) oraz 2-akryloamido-2-metylobutanosulfonowym, autorzy ci wykazali, że NVF tworzy z reguły kopolimery przemienne, co stanowi jego dużą zaletę.

W badaniach własnych otrzymaliśmy następujące kopolimery amfoteryczne z udziałem merów winyloaminowych oraz merów soli potasowej AA, kwasu maleinowego, AMPS lub kwasu *p*-styrenosulfonowego (SS):



Określiliśmy właściwości fizykochemiczne tych kopolimerów oraz poddaliśmy je próbom aplikacyjnym



Rys. 4. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR poli(*N*-winyloformamidu)  
Fig. 4.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of poly(*N*-vinylformamide)

dotyczącym przydatności do sporządzania płuczek wiertniczych [20].

Wykazały one bardzo dobrą przydatność do modyfikacji płuczek bentonitowych [21]. Niewątpliwą zaletą poliwiniloaminy jest brak w niej śladowych ilości pierwotnego monomeru (NVF), albowiem związek ten pod wpływem kwasów lub zasad rozkłada się.

### FUNKCJONALIZOWANIE MERÓW WINYLOAMINOWYCH

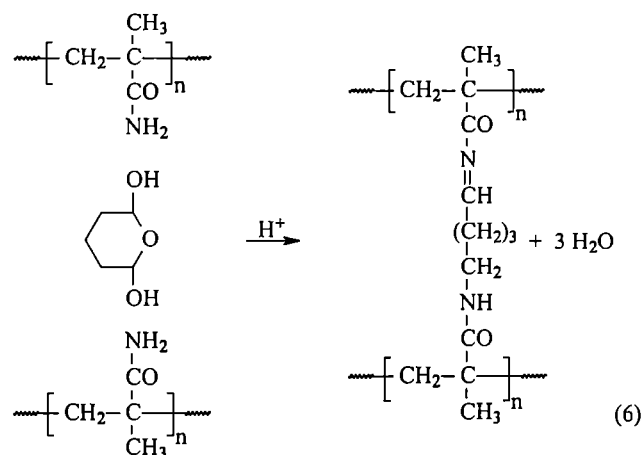
Nie bez racji uważa się, że pojawienie się na rynku polimerów z jednostkami winyloaminowymi umożliwia syntezę nowych, dotychczas niedostępnych polimerów.

Od początku rozwoju chemii organicznej funkcjonalizowanie pierwszorzędowych grup aminowych odgrywało przecież istotną rolę w preparatyce nowych związków, a obecnie istnieje możliwość przeprowadzenia znanych reakcji na grupach  $\text{NH}_2$  bezpośrednio związanych z łańcuchem polimerowym [22]. Pewna trudność jest tu spowodowana słabą rozpuszczalnością poliwiniloaminy w rozpuszczalnikach organicznych. Nasze własne badania w tym zakresie koncentrują się głównie na modyfikacjach chemicznych z udziałem reagentów rozpuszczalnych w wodzie, aczkolwiek usiłuje się objąć nimi także reagenty hydrofobowe. Kierunki badań przedstawia schemat A.

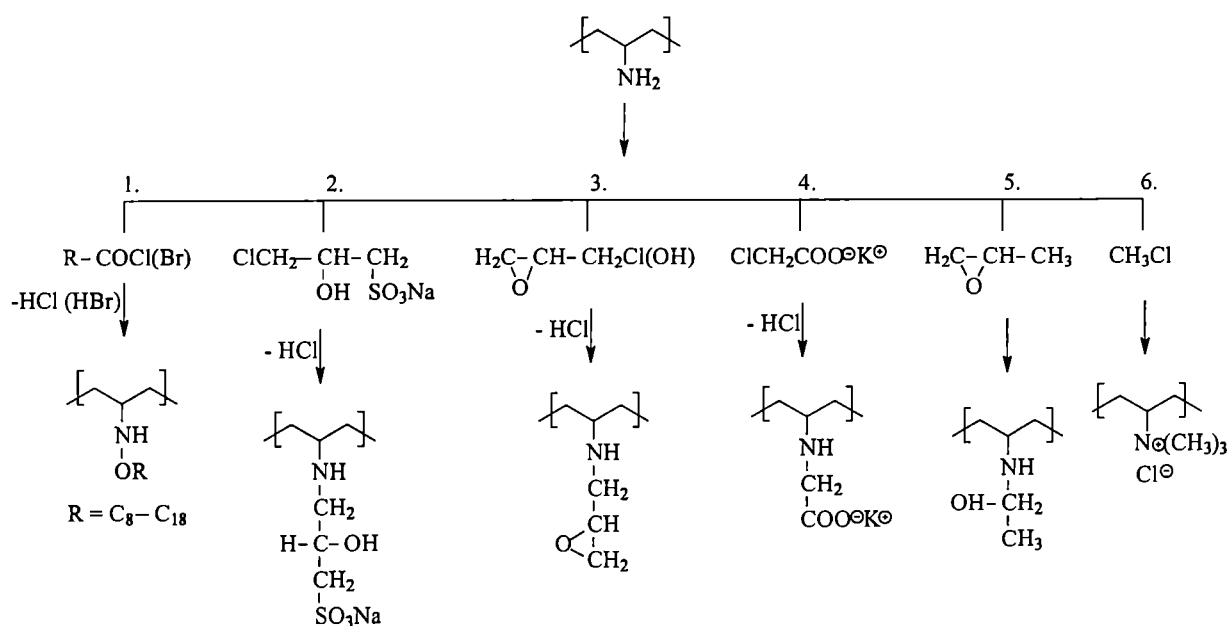
Na tej drodze można uzyskiwać polimery zarówno amfifilowe, jak i amfoteryczne. Niekompatybilność reagenta hydrofobowego i PVAm stanowi bez wątpienia utrudnienie w funkcjonalizowaniu tej ostatniej. Trudność tę można przezwyciężyć prowadząc reakcje w mikroemulsji, będącej mikroheterogeniczną mieszaniną

wody, oleju i środka powierzchniowo czynnego [23]. W tym właśnie kierunku prowadzimy obecnie własne badania. Niezależnie od tego mikroemulsje stanowią efektywny sposób otrzymywania nanolatęksów i polimerów o dużych ciężarach cząsteczkowych.

Sporządzenie trwałej mikroemulsji nie jest jednak proste i każdy pojedynczy układ musi być traktowany indywidualnie. Chodzi o stworzenie takich warunków, aby móc najpierw dany monomer w mikroemulsji spoliromeryzować, a następnie nie wytrącając powstałego mikrolatęksu, zmodyfikować go chemicznie. W ten sposób udaje nam się uzyskać sferyczne cząstki hydrożeli o średnicach w skali nanometrów. Przykładem niech będzie hydrożel na podstawie metakryloamidu sieciowany aldehydem glutarowym:

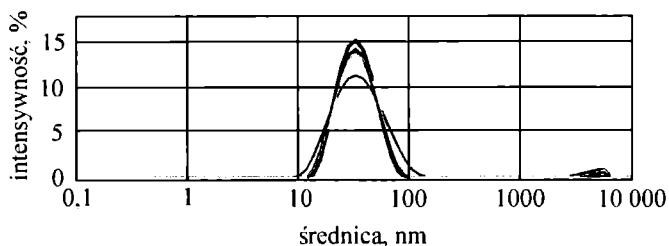


Zmierzona aparatem typu Zetasizer średnia wartość średnicy mikrosfer w przypadku homopolimeru metakryloamidu przed sieciowaniem wynosi 39,51 nm, a po sieciowaniu wartość ta wzrasta do 44,9 nm. Rozkłady



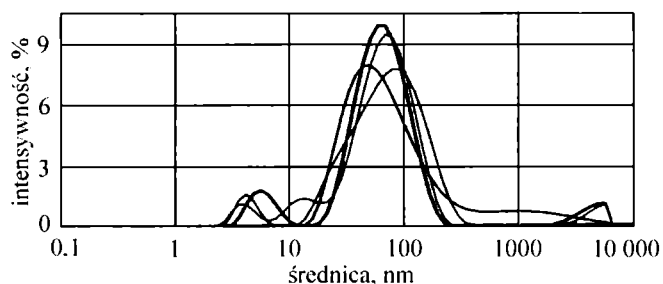
Schemat A. Kierunki badań w dziedzinie funkcjonalizowania grup  $\text{NH}_2$  w poliwiniloaminie  
Scheme A. Directions of research works on functionalization of  $\text{NH}_2$  groups in polyvinylamine





Rys. 5. Rozkład średnic cząstek lateksu polimetakryloamidu otrzymanego w mikroemulsji

Fig. 5. Particle diameters' distribution of polymethacrylamide latex prepared in microemulsion



Rys. 6. Rozkład średnic cząstek lateksu polimetakryloamidu otrzymanego w mikroemulsji i następnie usieciowanego w tej samej mikroemulsji za pomocą aldehydu glutarowego

Fig. 6. Particle diameters' distribution of polymethacrylamide latex prepared in microemulsion and subsequently crosslinked with glutaric aldehyde in the same microemulsion

wymiarów średnic przed i po sieciowaniu są pokazane odpowiednio na rys. 5 i 6. Tak więc sieciowanie wyraźnie poszerza rozkład wymiarów mikrosfer.

Mikroemulsję sporządzano w tym przypadku z cykloheksanu, wody i „Aerozolu OT”, który jest pod względem chemicznym 1,4-bis(2-etyloheksylo)sulfobursztynianem sodu. Nowością jest tu użycie nieszkodliwego cykloheksanu zamiast toluenu, który w podobnym układzie stosowano do mikroemulsyjnej polimeryzacji akryloamidu [24].

#### PODSUMOWANIE

Nie ulega wątpliwości, że produkcja na skalę przemysłową niedrogiego *N*-winyloformamidu zainicjowała nowy etap rozwoju polimerów rozpuszczalnych w wodzie i hydrożeli. Związek ten na pewno ułatwi syntezę wielu polimerów specjalnych, zwłaszcza polielektrolitów amfoterycznych i amfifilowych. Sposób otrzymywania tych ostatnich polegający na sfunkcjonalizowaniu innych grup funkcyjnych, np. karboksylowych [25], jest znacznie żmudniejszy niż modyfikacja chemiczna pierwszorzędowych amin. Również dojście do wielkocząsteczkowych połączeń wrażliwych na bodźce zewnętrzne może być prostsze. Przykładem niech będą polimery wrażliwe na ciepło, otrzymywane często w wyniku oli-

gomeryzacji oksiranów pod wpływem starterów z grupami hydroksylowymi [26]. Tymczasem istnieje możliwość przeprowadzenia podobnych polireakcji z udziałem jednostek winyloaminowych (por. schemat A, reakcje 3 i 5). Także w produkcji materiałów polimerowych stosowanych w nieliniowej optyce poliwinylamina może odegrać istotną rolę; taką możliwość stwarza wprowadzenie chloroilowanych chromoforowych podstawników azobenzenowych do łańcucha polimerowego [27].

Należy także wspomnieć o konieczności zastąpienia poliakryloamidu innymi polimerami, w stosunku do których nie wysuwa się zastrzeżeń o charakterze toksykologicznym. Ważną rolę zaczyna odgrywać poli(*N*-winyloformamid), zwłaszcza w produkcji papieru.

Warto wreszcie wspomnieć, że zanim jeszcze ruszyła produkcja przemysłowa *N*-winyloformamid, już przyznano ogromną ilość patentów zastrzegających praktyczne wykorzystanie jego polimerów. Odpowiednie opisy dostępne są w internecie i należy się liczyć z przemysłowym wdrożeniem wielu zawartych tam pomysłów.

#### LITERATURA

- Bortel E.: „Synthetic water-soluble polymers” w „Handbook of Thermoplastics” (red. Olabis O.), Marcel Dekker, Nowy Jork 1977, str. 291.
- Schiller A. M., Suen T. J.: *Ind. Eng. Chem.* 1956, **48**, 2132.
- Bayer E., Geckeler K., Weingartner H.: *Macromol. Chem.* 1980, **181**, 585.
- Hughes A. R., St Pierre T.: „Macromolecular Synthesis”, Wiley, Nowy Jork, str. 37.
- Dawson D. J., Gless R. D. Jr., Wingård R. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 1976, **98**, 5996.
- Pat. USA* 4 421 602 (1983).
- Kröner M., Dupois J., Winter M.: *J. Prakt. Chem.* 2000, **342**, 115.
- Bortel E., Witek E., Kochanowski A.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 889.
- Madl A., Spange S., Waldbach T., Anders E., Mahr N.: *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 1495.
- Pazdro M., Witek E., Kochanowski A., Bortel E.: *Macromol. Rapid Commun.* (wysłano do druku).
- Gu L., Zgu S., Hrymak A. N., Pelton R. H.: *Macromol. Rapid Commun.* 2001, **22**, 212.
- Xu J., Timmons A. B., Pelton R.: *Colloid Polym. Sci.* 2004, **282**, 256.
- Madl A., Spange S.: *Macromol. Symp.* 2000, **161**, 149.
- Madl A., Spange S.: *Macromolecules*, 2000, **33**, 5325.
- Gu L., Zgu S., Hrymak A. N.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **86**, 3412.
- Pinschmidt R. K., Jr. Wasowski L. A., Orphamides G. G., Jakoub K.: *Progr. Org. Coat.* 1996, **27**, 209.
- McCormick C. L., Dramer M. L., Chang Y.: *Polym. Prep.* 1993, **34**, nr 1, 1003.

18. Chang Y., McCormic C. L.: *Macromolecules* 1993, **26**, 4814.
19. Kathmann E. E., White L. A., McCormic C. L.: *Macromolecules* 1996, **29**, 5268.
20. Witek E., Kochanowski A., Pazdro M., Bortel E.: *Polimery* (wysłano do druku).
21. Bielewicz D., Kraj Ł., Bortel E., Witek E.: *Soc. Petr. Eng.* 1999 nr SPE **50 790**.
22. Gu L., Zhu S., Hrymak A. L., Pelton R. H.: *Polymer* 2001, **42**, 3077.
23. Häger M., Currie F., Holmberg K.: *Top. Curr. Chem.* 2003, **227**, 53.
24. *Pat. USA* 5 037 881 (1991).
25. Witek E., Kochanowski A., Bortel E.: *Polimery* 2004, **49**, 3.
26. Dworak A., Trzebiecka B., Wałach W., Utrata A.: *Polimery* 2003, **48**, 484.
27. Sęk D., Grabiec E., Miniewicz A.: *Polym. J.* 2003, **35**, 749.