

УДК 66.095.26+678.744+678.746

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛЛАКТАМОВ С ВИНИЛФЕНИЛОВЫМ
И ВИНИЛЦИКЛОГЕКСИЛОВЫМ ЭФИРАМИ

Ф. И. Сидельковская, М. А. Аскарлов, Ф. Ибрагимов

Ранее [1] нами была исследована сополимеризация N-винилпирролидона (ВП) и N-винилапролактама (ВК) с винилалкиловыми эфирами общего строения $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; *изо*- C_3H_7 ; *н*- C_4H_9). Интересно было расширить исследование на примере винилариловых эфиров и виниловых эфиров циклических спиртов. В качестве представителя первой группы соединений мы взяли винилфениловый эфир (ВФЭ), а второй группы — винилциклогексильный эфир (ВЦЭ). Для иницирования процесса применяли динитрил азоизомасляной кислоты (ДИНИЗ). Параллельно проводили опыты по сополимеризации виниллактамов с ВФЭ и ВЦЭ в присутствии другого инициатора — перекиси бензоила.

В литературе упоминается о сополимеризации ВП и ВФЭ под влиянием перекиси бензоила [2]. Мы не наблюдали ни образования гомополимеров, ни сополимеров изучаемых нами мономеров при нагревании их с перекисью бензоила. Сополимеризация виниллактамов с ВФЭ и ВЦЭ в данной работе осуществлялась при разных соотношениях компонентов в исходной смеси. При этом в одной серии опытов процесс проводили до глубоких превращений с целью выделения и исследования продуктов; в другой серии полимеризацию обрывали при малой степени превращения для определения относительных активностей r_1 и r_2 .

При сопоставлении полученных результатов по сополимеризации виниллактамов с ВФЭ и ВЦЭ с данными по сополимеризации виниллактамов с винилалкиловыми эфирами [1] видно, что сополимеры и в том и в другом случае обогащены звеньями виниллактамов по сравнению с мономерной смесью. Это обогащение при сополимеризации с винилалкиловыми эфирами более ярко выражено, чем в случае сополимеризации с ВФЭ. Поведение винилциклогексильного эфира при сополимеризации с виниллактамами аналогично поведению винилалкиловых эфиров.

Данные о сополимеризации виниллактамов с ВФЭ и ВЦЭ представлены в табл. 1 и на рисунке.

Найдено, что с увеличением концентрации виниллактамов содержание их звеньев в сополимере увеличивается. При сополимеризации ВЦЭ не наблюдалось образования сополимеров, содержащих более 50% звеньев этого мономера. В случае же ВФЭ при большой концентрации его в исходной мономерной смеси (90 мол. %) были получены сополимеры, в которых содержание звеньев ВФЭ достигало 70—80 мол. %. Аналогичный результат наблюдался при сополимеризации ВК и ВФЭ.

Наличие процесса совместной полимеризации ВП, ВК с ВФЭ и ВЦЭ подтверждается характером растворимости полученных продуктов.

Для ряда образцов сополимеров был определен молекулярный вес (криоскопически в бензоле); он колеблется в пределах 1000—1500.

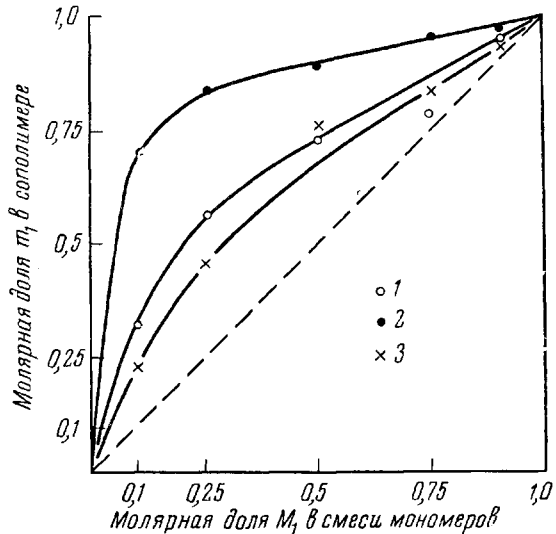
По внешнему виду полученные сополимеры ВП — ВФЭ, ВП — ВЦЭ, ВК — ВФЭ представляют собой порошки цвета слоновой кости. При длительном стоянии они частично распыляются. По-видимому, эти сополимеры обладают некоторой гигроскопичностью. Изученные сополимеры образуют хрупкие пленки и обладают слабой адгезией к стеклу, дереву, бумаге и металлу.

Для определения относительной активности радикалов изучаемых пар мономеров проведена реакция сополимеризации при неглубоких превращениях. Экспериментальные данные представлены в табл. 2.

На основании данных табл. 2 определены r_1 и r_2 графическим методом с использованием интегрального уравнения Майо и Льюиса [3]. Найдено, что относительные активности радикалов равны: ВП — ВФЭ $r_1 = 4,43 \pm 0,001$; $r_2 = 0,22 \pm 0,001$; ВП — ВЦЭ $r_1 = 3,84$; $r_2 = 0$; ВК — ВФЭ $r_1 = 2,53 \pm 0,03$; $r_2 = 0,39 \pm 0,03$.

Величины относительных активностей изученных мономеров подтверждают, что ВП и ВК являются более активными компонентами по сравнению с ВФЭ и ВЦЭ. Сополимеры обогащаются звеньями ВП и ВК при любом соотношении мономеров в исходной смеси.

После того, как были определены r_1 и r_2 для систем ВП — ВФЭ и ВК — ВФЭ, было интересно подсчитать факторы активности Q (удельная активность) и e (полярность) для мономеров ВК и ВФЭ.



Состав сополимеров ВП — ВФЭ (1), ВП — ВЦЭ (2) и ВК — ВФЭ (3)

Таблица 1

Сополимеризация ВП и ВК с ВФЭ и ВЦЭ

Мономеры	Молярная доля ВП или ВК в исходной смеси M_1	Выходы полимеров или сополимеров, %	Содержание N в сополимере, %	Молярная доля ВП или ВК в сополимере, m_1	Мол. вес
ВП—ВФЭ	0,10	3,6	3,6	0,302	—
	0,25	9,6	6,86	0,563	900—1000
	0,50	20,0	8,95	0,731	—
	0,75	38,6	9,64	0,782	1210—1250
	0,90	53,9	11,02	0,942	—
	1,00	67,5	12,24	1,00	—
ВП—ВЦЭ	0,10	4,8	8,58	0,708	—
	0,25	10,1	10,01	0,848	—
	0,50	23,9	11,00	0,887	1100—1190
	0,75	43,9	11,92	0,953	1270—1300
	0,90	56,3	12,02	0,966	—
	1,00	67,5	12,24	1,00	—
ВК—ВФЭ	0,10	2,5	2,66	0,237	—
	0,25	6,0	5,04	0,464	800—900
	0,50	17,3	8,08	0,780	980—1100
	0,75	35,1	8,47	0,829	1250—1310
	0,90	50,4	9,25	0,908	1450—1490
	1,00	61,9	10,09	1,00	—

В литературе для этих мономеров факторы активности отсутствуют; имеются значения Q и e для ВП, вычисленные на примере сополимеризации следующих пар: ВП — стирол [4, 5], ВП — ММА [5], ВП — винилхлорид [6], ВП — винилэтилуретан [7]. По имеющимся данным [4—7] мы подсчитали средние значения Q и e , они составляют соответственно $Q = 0,096$ и $e = -1,27$. На этом основании по данным сополимеризации

Таблица 2

Экспериментальные данные для определения относительных активностей

Молярная доля мономеров в исходной смеси		Выход, %	Содержание N, %	Состав сополимеров, молярные доли		Концентрация мономеров, ммоль			
						[M ₁] [M ₁]		[M ₂] [M ₂]	
ВП	ВФЭ			ВП	ВФЭ	ВП			
0,1	0,9	3,6	3,6	0,302	0,698	4,14	3,69	37,79	36,71
0,25	0,75	9,6	6,86	0,563	0,437	10,61	8,14	31,79	30,04
0,75	0,25	16,6	11,57	0,924	0,076	66,13	61,36	22,05	21,11
ВП	ВЦЭ			ВП	ВЦЭ	ВП		ВЦЭ	
0,1	0,9	4,8	8,58	0,708	0,292	3,96	2,43	36,21	35,59
0,25	0,75	10,1	10,01	0,815	0,185	9,12	6,57	30,74	29,87
0,9	0,1	15,3	11,85	0,945	0,055	79,89	68,65	8,88	8,21
ВК	ВФЭ			ВК	ВФЭ	ВК		ВФЭ	
0,1	0,9	2,5	2,66	0,237	0,763	3,31	3,17	37,04	36,37
0,25	0,75	6,0	5,04	0,464	0,536	10,05	9,06	29,96	28,63
0,75	0,25	4,9	8,47	0,814	0,186	56,11	53,23	18,31	17,55

ВП — ВФЭ мы рассчитали Q и e для ВФЭ ($Q = 0,027$, $e = -1,43$), используя уравнение Алфрея и Прайса [8]. Затем из полученных данных о сополимеризации ВК — ВФЭ были определены значения Q и e для ВК ($Q = 0,081$, $e = -1,55$). Найденные величины могут быть использованы для грубого определения относительных активностей при сополимеризации ВК и ВФЭ с другими винильными мономерами без предварительных экспериментальных исследований.

Экспериментальная часть

Исходные вещества применяли свежеперегнанные: N-винилпирролидон, т. кип. 71—72°/2,5 мм, n_D^{20} 1,5117, d_4^{20} 1,0458; N-винилкапролактан, т. кип. 94—95°/4 мм, n_D^{20} 1,5135, d_4^{20} 1,0290; винилфениловый эфир, т. кип. 155—156°/750 мм, n_D^{20} 1,5225, d_4^{20} 0,9770; винилциклогексильный эфир, т. кип. 154—154,5°/750 мм, n_D^{20} 1,5080; d_4^{20} 0,8330. Динитрил азонизомасляной кислоты дважды перекристаллизовывали из метанола. Полимеризацию проводили в ампулах при $60 \pm 1^\circ$ в течение 72 час. в присутствии 0,2% инициатора. Исходные момеры брали в различных молярных соотношениях (общее количество смеси ~ 5 г). В этих же условиях ставили контрольные опыты по полимеризации исходных мономеров. Соплимеры ВП, ВК с ВФЭ и ВЦЭ растворяли в этаноле или бензоле и осаждали петролейным эфиром. Затем сополимеры сушили до постоянного веса (при 10^{-3} мм), анализировали на содержание азота и по количеству азота в сополимере рассчитывали их состав. Полученные данные представлены в табл. 1. Зависимость между концентрациями исходных мономеров и количеством звеньев мономеров в сополимере показана на рисунке. Синтезированные сополимеры не растворимы в воде, диэтиловом и петролейном эфирах, растворимы в ацетоне, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, диметилформамиде.

Выводы

1. Изучена сополимеризация N-винилпирролидона (ВП), N-винилкапролактама с винилфениловым (ВФЭ), винилциклогексильным (ВЦЭ) эфирами в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты. Синтезированы новые сополимеры.

2. Показано, что с увеличением концентрации N-виниллактамов в исходной смеси выход сополимеров возрастает. Найдено, что сополимеры обогащены звеньями N-виниллактамов по сравнению с мономерной смесью.

3. Определены относительные активности для систем ВП — ВФЭ ($r_1 = 4,43 \pm 0,001$, $r_2 = 0,22 \pm 0,001$), ВП — ВЦЭ ($r_1 = 3,84$, $r_2 = 0$), ВК — ВФЭ ($r_1 = 2,53 \pm 0,03$, $r_2 = 0,39 \pm 0,03$). Подсчитаны факторы активности для ВК ($Q = 0,081$, $e = -1,55$), для ВФЭ ($Q = 0,027$, $e = -1,43$).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
6 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. П. Сидельковская, М. Ф. Шостаковский, Ф. Ибрагимов, М. А. Аскарлов, *Высокомолек. соед.*, **6**, 1585, 1964.
2. Kiyoshi Uemura, Fumiko Ida, *Chem. Ind. Research Inst. Kagaku to Kogyo*, **31**, 304, 1957.
3. F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1594, 1944.
4. I. F. Berk, L. E. Coleman, *J. Polymer Sci.*, **43**, 418, 1960.
5. R. Hart, *Makromolek. Chem.*, **47**, 151, 1961.
6. I. W. Breitenbach, H. Edelhäuser, *Ricerca scient., Suppl.*, **25**, 242, 1955.
7. K. Hayashi, G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **27**, 275, 1958.
8. T. Alfrey, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **2**, 101, 1947.

COPOLYMERIZATION OF N-VINYLLACTAMS WITH VINYL PHENYL AND VINYL CYCLOHEXYL ETHERS

F. P. Sidelkovskaya, M. A. Askarov, F. Ibragimov

Summary

The copolymerization of N-vinylpyrrolidone (VP) and N-vinylcaprolactam (VC) with vinyl phenyl ether (VPE) and vinyl cyclohexyl ether (VCH) has been investigated. Conditions have been discovered under which N-vinyl lactam enriched copolymers are formed. The solubilities and the monomer reactivity ratios have been determined. For VP — VPE ($r_1 = 4,43 \pm 0,001$, $r_2 = 0,22 \pm 0,001$), for VP — VCE ($r_1 = 3,84$, $r_2 = 0$), for VC — VFE ($r_1 = 2,53 \pm 0,03$, $r_2 = 0,39 \pm 0,03$). The general reactivity factors have been calculated. For VK ($Q = 0,081$, $e = -1,55$) and for VPE ($Q = 0,27$, $e = 1,43$).