

УДК 541.64+678.744+678.746

О СИНТЕЗЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА
И ВИНИЛОВОГО СПИРТА

*С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, К. С. Подгорская,
Л. И. Петрова*

Сополимеры винилпирролидона и винилацетата известны. Определение констант сополимеризации различными авторами привело к получению отличающихся друг от друга величин. Так, значения $r_1 = 0,44$ и $r_2 = 0,38$ для системы винилпирролидон и винилацетат в одной работе [1] отличаются от таковых $r_1 = 0,205$ и $r_2 = 3,30$, определенных в другой работе [2]. Авторы более позднего сообщения [2] объясняют это тем, что определение содержания азота в сополимерах винилпирролидона и винилацетата они проводили по модифицированному методу Кельдаля (вместо обычных 1—2 час. определение проводилось в течение 8 час.) и что применение определенной ими величины поправки на содержание азота к данным предыдущей работы приводит к получению сходных результатов.

Нами сополимеризация винилпирролидона (ВП) с винилацетатом (ВА), взятых в молярном соотношении 9 : 1, проводилась в блоке в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора. По окончании реакции сополимеризации добавляли абсолютный метиловый спирт и не вошедший в реакцию ВА отгоняли вместе с метиловым спиртом. Отгонку продолжали до тех пор, пока коэффициент рефракции дистиллята не достигал коэффициента рефракции чистого метилового спирта. После этого сополимер ВП и ВА из раствора в метиловом спирте осаждали серным эфиром. Осажденный и промытый на фильтре сополимер сушили в вакууме при комнатной температуре. Выход сополимера составлял в отдельных опытах от 63 до 84% по весу взятых в реакцию сомономеров. Состав сополимеров, определяемый омылением звеньев ВА в цепи сополимера, приблизительно отвечал рассчитанному на основании констант сополимеризации [2].

О получении сополимера ВП и винилового спирта (ВС) впервые было сообщено одним из нас в 1958 г. [3]. Позднее сообщалось об омылении сополимеров ВП и ВА избытком щелочи [4]. В настоящей работе такие сополимеры получали методом полимераналогичных превращений — каталитическим метанолизом сополимера ВП и ВА. При этом звенья ВА в сополимере омыляются, а звенья ВП остаются неизменными.

Омыление сополимера ВП и ВА проводили в растворе в абсолютном метаноле (концентрация раствора 9—10%) метилатом натрия или KOH при комнатной температуре. Образовавшийся сополимер ВП и ВС выделяли из метанольного раствора осаждением серным эфиром. Сополимер осаждался в виде мелких белоснежных хлопьев, его отфильтровывали, промывали на фильтре серным эфиром и сушили в вакууме при комнатной температуре. В высушеннем сополимере определяли содержание азота

(полумикрометодом по Дюма), гидроксильных групп (методом фталирования в растворе в пиридине), ацетатных групп (омылением 0,1 н. раствором NaOH) и характеристическую вязкость (в вискозиметре Оствальда при 20°). На основании данных анализа рассчитывали состав сополимера в мол. %. Результаты метанолиза и данные анализа приведены в таблице.

Метанолиз сополимера винилпирролидона и винилацетата при 20°

Взято на омыление	Состав сополимера, мол. %	Содержание, вес. % *			[η] при 20°							
		CH ₂ ONa KOH в % от теории	Продолжительность омыления, часы	Получено сополимера ВП и ВС, г		Выход, вес. % от взятого сополимера	азот **	гидроксильные группы	ацетатные группы			
20,0	5	—	10	9,98	49,90	10,24	1,78	0,57	88,76	10,32	0,95	—
14,0	10	—	6	6,95	49,64	11,05	1,59	0,32	90,11	9,35	0,54	0,41
30,0	—	10	6	14,58	48,60	10,64	1,71	0,84	88,74	9,91	1,40	0,55
32,20	—	5	8	14,30	44,40	10,75	1,03	3,76	87,88	5,91	6,21	0,62

* Среднее из двух определений. ** При расчетах состава сополимера в мол. % вводили поправку на содержание азота по [2].

Как видно из таблицы, при омылении KOH (5%) остается заметное количество неомыленных ацетатных групп. Сополимеры ВП и ВС растворяются при 20° в воде, этиловом спирте и ацетоне; не растворяются при нагревании в эфире, бензоле и четыреххлористом углероде.

Для характеристики коэффициента полимеризации сополимеров ВП и ВС определяли их $[\eta]$. Исходные сополимеры ВП и ВА получали при одном и том же молярном соотношении (ВП : ВА = 9 : 1), но при различной продолжительности сополимеризации: 20 мин., 1 час. 10 мин. и 3 часа. Найдено, что характеристические вязкости сополимеров ВП и ВС, полученных из сополимеров ВП и ВА, возрастают с увеличением продолжительности сополимеризации и составляют 0,425; 0,52 и 0,62 соответственно. Чтобы выяснить, не происходит ли деструкция сополимеров при катализитическом метанолизе, была определена характеристическая вязкость сополимера ВП и ВА и сополимера ВП и ВС, полученного из него метанолизом. Было найдено, что характеристические вязкости сополимеров близки (0,50 для сополимера ВП и ВА и 0,52 для сополимера ВП и ВС).

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 IX 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hayashi, G. Smets, J. Polymer Sci., 27, 275, 1958.
2. J. Borg, L. Coleman, J. Polymer Sci., 43, 413, 1960.
3. С. Н. Ушаков, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 45, 1958, стр. 131.
4. J. Bourdais, Compt. rend., 251, 1636, 1960.

SYNTHESIS OF VINYL PYRROLIDONE—VINYL ALCOHOL COPOLYMERS S. N. Ushakov, E. M. Lavrent'eva, K. S. Podgorskaya, L. I. Petrova

Summary

Heretofore unreported copolymers of vinyl alcohol with vinylpyrrolidone containing varying amounts of vinyl alcohol units in the chain have been synthesized by polymer-analogous reactions (catalytic methanolysis of vinyl acetate-vinylpyrrolidone copolymer) and some of their physical properties have been determined.