

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1964

Том VI

№ 9

УДК 66.095.26+678.744+678.746

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛЛАКТАМОВ
С ВИНИЛАЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

*Ф. П. Сидельковская, М. Ф. Шостаковский, Ф. Ибрагимов,
М. А. Аскаров*

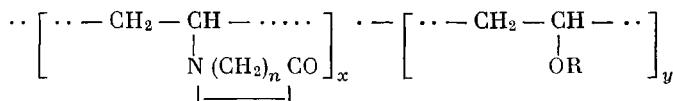
Полимеры N-виниллактамов привлекают большое внимание химиков, так как они обладают рядом интересных качеств. С целью модификации свойств этих полимеров в последние годы стали интенсивно изучаться процессы сополимеризации виниллактамов с другими непредельными соединениями. Однако литературные данные по этому вопросу весьма ограничены и встречаются главным образом в патентах. Были, например, получены сopolимеры винилпирролидона с виниловыми эфирами высших жирных кислот [1], с непредельными кремнийорганическими соединениями [2], с этиленсульфонатом натрия [3—5], виниленкарбонатом [6], винилсульфокислотой [7], β -(N-пирролидонил)этиловинилсульфидом [8], акрилонитрилом и метилметакрилатом [9, 10] и другими [11—15].

Описан синтез блок-сополимера винилпирролидона с декстррапом [16]. Сополимеризация с винилкапролактамом известна еще на меньшем числе примеров. В данной работе исследовалась сополимеризация N-винилпирролидона (ВП) и N-винилкапролактама (ВК) с простыми виниловыми эфирами. Реакцию изучали на примере винилэтилового (ВЭ), винилизопропилового (ВИ) и винил-n-бутилового (ВБ) эфиров. Сополимеры указанных мономерных пар могут представить практический интерес. Например, в этих сополимерах можно ожидать появления внутренней классификации: гомополимеры виниллактамов хрупкие, легко истирающиеся в порошок продукты, а гомополимеры виниловых эфиров — полужидкие, либо эластичные твердые массы. Кроме того, сополимеры виниллактамов с виниловыми эфирами могут представить интерес для медицины. Известно, что гомополимеры некоторых из перечисленных мономеров уже нашли применение в качестве лекарственных препаратов: поливинилбутиловый эфир является лечебным бальзамом, а растворы поливинилпирролидона применяются как синтетический заменитель плазмы крови.

В качестве инициатора сополимеризации виниллактамов с виниловыми эфирами мы применяли динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Ранее [17] было найдено, что виниллактамы не образуют полимеров под влиянием перекиси бензоила, но весьма активно полимеризуются в присутствии ДАК. В отличие от виниллактамов, простые виниловые эфиры практически не образуют гомополимеров при радикальном инициировании. Было показано [18], что перекись бензоила, взятая в эквимолекулярном количестве, присоединяется к простым виниловым эфирам с образованием продуктов типа $C_6H_5COOCH_2CH(OR)OCOC_6H_5$. При нагревании же виниловых эфиров с каталитическими количествами перекиси бензоила были получены их олигомеры с молекулярным весом до 1000 [19].

Применение ДАК также приводило к получению низкомолекулярных полимеров виниловых эфиров [20]; при этом выход продуктов не превышал 10—12 %. Однако в процессе радикальной сополимеризации виниловые эфиры вовлекаются, причем образуются сополимеры с содержанием звеньев простых виниловых эфиров до 50 % [21].

В данной работе применялись мономерные смеси с различным соотношением компонентов, что позволило установить основные закономерности и характер процесса сополимеризации для взятых пар мономеров. Строение полученных сополимеров можно представить в следующем виде:



$n = 3,5$; $R = \text{C}_2\text{H}_5$; изо- C_3H_7 ; $n\text{-C}_4\text{H}_9$.

Основные результаты исследования представлены в таблицах. В табл. 1 приведены выход и состав образующихся сополимеров на основе ВП.

Таблица 1

Сополимеризация ВП (M_1) с ВЭ, ВИ и ВБ (M_2)

M_2	Молярная доля M_1 в исходной смеси	Выходы полимера и сополимера, %	Содержание азота * в сополимере, %	Молярная доля M_1 в сополимере	Мол. вес сополимера
ВЭ	0,10	18,4	7,39	0,455	550—600
	0,25	36,8	9,0	0,618	—
	0,50	49,9	10,0	0,714	—
	0,75	59,3	10,01	0,716	—
	0,90	63,1	11,05	0,822	—
	1,00	67,5	12,24	1,00	—
ВИ	0,10	8,9	7,81	0,555	—
	0,25	9,8	9,15	0,672	—
	0,50	63,0	10,07	0,754	900—1000
	0,75	76,6	10,08	0,756	—
	1,00	67,5	12,24	1,00	—
ВБ	0,10	4,4	8,7	0,631	—
	0,25	21,9	9,89	0,713	—
	0,50	56,4	10,02	0,721	700—750
	0,75	88,7	11,06	0,795	—
	0,90	85,1	12,06	0,873	—
	1,00	67,5	12,24	1,00	—

* Содержание азота в сополимере приводится среднее из двух определений.

Из табл. 1 следует, что ВП значительно активнее вступает в сополимеризацию, чем винилалкиловые эфиры. Полученные сополимеры обогащены звеньями ВП по сравнению с исходной мономерной смесью. Наиболее высокое содержание звеньев ВП в сополимерах составляет ~ 88 мол. %; содержание звеньев винилалкиловых эфиров не превышало 55 мол. %. Различие в реакционной способности мономеров обуславливает и изменение выходов сополимеров. Наибольший выход достигается при полимеризации отдельно взятого ВП. С ростом содержания виниловых эфиров в мономерной смеси выход сополимеров падает. Аналогичные закономерности наблюдались и для сополимеризации виниловых эфиров с ВК. Наибольшее количество звеньев ВК в сополимерах составляло ~ 99 мол. %, а содержание звеньев простых виниловых эфиров — не более 52 мол. % (табл. 2).

Наличие процесса сополимеризации виниллактамов с виниловыми эфирами подтверждается характером растворимости полученных продуктов (см. табл. 3).

Синтезированные сополимеры не растворимы ни в диэтиловом эфире, ни в воде. В отличие от них, гомополимеры винилалкиловых эфиров хорошо растворимы в эфире, а гомополимеры виниллактамов хорошо растворимы в воде.

Таблица 2

Сополимеризация ВК (M_1) с ВЭ, ВИ и ВБ (M_2)

M_1	Молярная доля M_1 в исходной смеси	Выходы полимера и сополимера, %	Содержание азота в сополимере, %	Молярная доля M_1 в сополимере	Мол. вес сополимера
ВЭ	0,10	19,3	6,42	0,481	850—1180
	0,25	45,0	7,54	0,607	800
	0,50	68,7	8,59	0,753	700
	0,75	70,3	8,87	0,795	750
	1,00	61,9	10,09	1,00	—
ВИ	0,10	7,7	6,13	0,491	1500
	0,25	42,4	7,19	0,608	900—1200
	0,50	66,0	8,41	0,735	1000—1100
	0,75	73,5	9,3	0,884	—
	0,90	74,2	9,99	0,988	—
ВБ	1,00	61,9	10,09	1,00	—
	0,10	8,3	5,99	0,515	850—900
	0,25	37,6	7,52	0,679	850—1000
	0,50	57,5	8,76	0,829	850—900
	0,75	68,4	8,87	0,844	900—950
	0,90	77,7	9,44	0,886	—
	1,00	61,9	10,09	1,00	—

Таблица 3

Растворимость гомополимеров и сополимеров ВП и ВК с винилалкиловыми эфирами

Состав исходной смеси мономеров (мол. %)	Растворимость *								
	ацетон	бензол	хлорформ	CCl_4	этило- вый спирт	диэти- ловый эфир	петролей- ный эфир	диметил- формамид	вода
Полимер ВП	р	р	р	р	р	н	н	р	р
Полимер ВЭ	р	р	р	р	р	р	р	р	н
25% ВП + 75% ВЭ	р	р	р	р	р	н	н	р	н
75% ВП + 25% ВЭ	р	р	р	р	р	н	н	р	н
Полимер ВИ	р	р	р	р	р	р	р	р	н
25% ВП + 75% ВИ	р	р	р	р	р	н	н	р	н
75% ВП + 25% ВИ	ч. р.	ч. р.	ч. р.	ч. р.	ч. р.	н	н	р	н
Полимер ВБ	ч. р.	р	ч. р.	ч. р.	р	р	н	р	н
25% ВП + 75% ВБ	р	р	р	р	р	н	н	р	н
75% ВП + 25% ВБ	наб.	наб.	наб.	наб.	наб.	н	н	р	н
Полимер ВК	р	р	р	р	р	н	н	р	р
25% ВК + 75% ВЭ	р	р	р	р	р	н	н	р	н
75% ВК + 25% ВЭ	р	р	р	р	р	н	н	р	н
25% ВК + 75% ВИ	р	р	р	р	р	н	н	р	н
75% ВК + 25% ВИ	ч. р.	ч. р.	ч. р.	ч. р.	ч. р.	н	н	р	н
25% ВК + 75% ВБ	р	р	р	р	р	н	н	р	н
75% ВК + 25% ВБ	р	р	р	р	р	н	н	р	н

* Условные сокращения: р — растворим; н — нерастворим; наб. — набухает, ч. р. — частично растворим.

Для ряда образцов сополимеров был определен молекулярный вес (криоскопически в бензole). При этом найдено, что образующиеся сополимеры обладают низким молекулярным весом, колеблющимся в пределах 500—1500.

Для всех выделенных сополимеров определена относительная вязкость при 20° в диметилформамиде (ДМФ) (этот растворитель оказался общим для всех образцов) (см. табл. 4).

Таблица 4

Вязкость растворов сополимеров ВП и ВК с простыми виниловыми эфирами в ДМФ
(0,5 г на 100 мл растворителя)

Состав исходной смеси мономеров (мол.%)	$\eta_{\text{отн}}$ при 20°	Состав исходной смеси мономеров (мол.%)	$\eta_{\text{отн}}$ при 20°
Полимер ВП	2,513*	Полимер ВК	3,358*
10% ВП + 90% ВЖ	1,1103	10% ВК + 90% ВЭ	1,0910
25% ВП + 75% ВЭ	1,1516	25% ВК + 75% ВЭ	1,1718
50% ВП + 50% ВЭ	1,2939	50% ВК + 50% ВЭ	1,2641
10% ВП + 90% ВИ	1,0703	75% ВК + 25% ВЭ	1,2134
25% ВП + 75% ВИ	1,0149	50% ВК + 50% ВИ	1,4008
50% ВП + 50% ВИ	1,3406	75% ВК + 25% ВИ	1,4801
10% ВП + 90% ВБ	1,0451	10% ВК + 90% ВБ	1,0544
25% ВП + 75% ВБ	1,2510	25% ВК + 75% ВБ	1,0805
50% ВП + 50% ВБ	1,5611	50% ВК + 50% ВБ	1,2018
75% ВП + 25% ВБ	1,6001	75% ВК + 25% ВБ	1,1601

* Определяли вязкость в спиртовом растворе, концентрация 1 г на 100 мл растворителя.

Таблица 5

Влияние продолжительности процесса сополимеризации ВП (M_1) с ВБ на выход и состав сополимеров

Молярная доля M_1 в исходной смеси	Время сополимеризации, часы	Выход сополимера, %	Содержание азота в сополимере, %	Молярная доля N_1 в сополимере
0,50	0,5	10,1	11,24	0,808
0,50	1,0	10,9	11,13	0,802
0,50	2,0	27,9	Не определялось	
0,50	3,0	36,0	То же	
0,50	4,0	43,8	" "	
0,50	5,0	49,7	10,99	0,793
0,40	0,5	3,3	11,92	0,861
0,40	1,0	5,1	11,15	0,701
0,40	2,0	19,8	11,04	0,724
0,40	5,0	39,9	Не определялось	
0,40	10,0	43,8	То же	
0,40	30,0	44,1	11,51	0,905

Таблица 6

Экспериментальные данные для определения констант сополимеризации

Молярная доля мономеров в исходной смеси	Выход, %	Содержание N, %	Концентрация мономеров, ммоль			
			[M_1°]	[M_1]	[M_2°]	[M_2]
ВП (M_1)	ВИ (M_2)	ВБ (M_2)				
0,4	0,9	—	8,9	7,81	3,96	2,34
0,5	0,5	—	19,57	11,69	50,65	48,49
0,9	0,1	—	18,91	12,03	82,87	66,85
0,1	—	0,9	4,4	8,7	3,32	2,52
0,4	—	0,6	5,1	11,15	79,99	73,24
0,75	—	0,25	87,7	11,06	29,96	9,79
ВК (M_1)	ВИ (M_2)	ВБ (M_2)				
0,1	0,9	—	7,7	6,13	6,24	4,68
0,5	0,5	—	2,13	9,73	44,31	43,33
0,9	0,1	—	2,54	10,08	84,22	82,51
0,4	—	0,9	8,3	5,99	4,02	2,73
0,5	—	0,5	1,33	9,53	41,82	40,95
0,9	—	0,1	7,47	9,91	66,53	61,29

С ростом содержания звеньев виниллактамов в сополимерах их относительная вязкость возрастает, что свидетельствует о некотором увеличении молекулярного веса.

На примере сополимеризации ВП и ВБ было исследовано влияние времени на выход и состав сополимеров (табл. 5).

Найдено, что с увеличением продолжительности реакции выход сополимера возрастает, но состав сополимеров изменяется весьма незначительно.

Для определения относительных активностей радикалов изучаемых пар мономеров проведена реакция сополимеризации при неглубоких превращениях. Экспериментальные данные приведены в табл. 6.

Графическим методом с использованием интегрального уравнения Майо и Льюиса [22] определены константы сополимеризации (см. табл. 7).

Таблица 7

Относительные активности мономеров

M ₁	r ₁	M ₂	r ₂	M ₁	r ₁	M ₂	r ₂
ВП	1,68	ВИ	0	ВК	1,88±0,02	ВИ	0
ВП	2,97±0,01	ВБ	0	ВК	1,39±0,01	ВБ	0

Значения относительных активностей изученных мономерных пар подтверждают, что ВП и ВК являются более активными компонентами по сравнению с ВИ и ВБ; сополимеры обогащаются ВП и ВК при любом соотношении мономеров в исходной смеси.

Экспериментальная часть

Исходные мономеры применяли свежесперганные и они характеризовались следующими константами: N-винилпирролидон — т. кип. 71—72°/2,5 мм; n_D^{20} 1,5117; d_4^{20} 1,0458; N-винилакрилодон — т. кип. 94—95°/4 мм; n_D^{20} 1,5135; d_4^{20} 1,0290; винил-этиловый эфир — т. кип. 36,0°; n_D^{20} 1,3779; d_4^{20} 0,7531; винилизопропиленовый эфир — т. кип. 55,0—55,5°; n_D^{20} 1,3862; d_4^{20} 0,7520; винил-n-бутиловый эфир — т. кип. 93,7—93,8°; n_D^{20} 1,4026; d_4^{20} 0,7792. Динитрил азоизомасляной кислоты дважды перекристаллизовали из метанола. Полимеризацию проводили в ампулах, которые перед запаиванием продували азотом в присутствии ДАК (0,2% от общего веса мономеров, сумма мономеров 5 г) при $60 \pm 1^\circ$ в течение 72 час. Полученные сополимеры дважды переосаждали и промывали осадителем до отсутствия качественной реакции на двойную связь с бромом. В качестве растворителя применяли этиловый спирт или бензол, осаждение производили петролейным эфиром. Выделенные сополимеры сушили до постоянного веса (при 10^{-3} мм) и анализировали на содержание азота. По содержанию азота в сополимерах рассчитывали их состав. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Практическое применение полученных сополимеров изучается.

Выводы

1. Изучена сополимеризация N-винилпирролидона (ВП) и N-винилакрилата (ВК) с винилалкиловыми эфирами под влиянием инициатора динитрила азоизомасляной кислоты.

2. Синтезированы сополимеры ВП и ВК с винилэтиловым (ВЭ), винилизопропиленовым (ВИ), винил-n-бутиловым (ВБ) эфирами и найдены условия, позволяющие получить сополимеры, обогащенные звеньями N-виниллактамов.

3. Определена относительная вязкость и характер растворимости полученных сополимеров.

4. Определены константы сополимеризации для системы мономеров ВП — ВИ ($r_1 = 1,68$; $r_2 = 0$), ВП — ВБ ($r_1 = 2,97 \pm 0,01$; $r_2 = 0$), ВК — ВИ ($r_1 = 1,88 \pm 0,02$; $r_2 = 0$), ВК — ВБ ($r_1 = 1,39 \pm 0,01$; $r_2 = 0$).

ЛИТЕРАТУРА

1. I. H. Werntz, пат. США 2497705, 1950; Chem. Abstrs., **44**, 6440, 1950.
2. Пат. США 2820798, 1958; РЖХим, 7229II, 1959.
3. Пат. США 2961431, 1960; РЖХим, 18П1236, 1962.
4. A. Kuttner, D. Breslow, J. Polymer Sci., **38**, 274, 1959.
5. J. Bourdais, Compt. rend., **246**, 2374, 1958.
6. K. Hayashi, G. Smets, J. Polymer Sci., **27**, 275, 1958.
7. J. Bourdais, Compt. rend., **251**, 1636, 1960.
8. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Э. С. Шапиро, Т. Я. Огибина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1524.
9. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2222.
10. I. F. Bork, L. E. Coleman, J. Polymer Sci., **43**, 413, 1960.
11. E. Z. Ienckel, Physik Chem., **A190**, 24, 1941.
12. H. P. B. Fikentscher, 11397 (цитировано по Revue des Produits Ch., 1956, 132).
13. Пат. США 2497705, 1960; Chem. Abstrs., **44**, 15265, 1955.
14. I. W. Breitenbach, Z. Elektrochem., **59**, 309, 1955; Chem. Abstrs., **49**, 15265, 1955.
15. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Ибрагимов, Высокомолек. соед., **3**, 976, 1961.
16. K. R. Shen, F. R. Eirich, J. Polymer Sci., **53**, 81, 1961.
17. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 919.
18. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, В. А. Нетерман, Докл. АН СССР, **103**, 265, 1954.
19. М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 360.
20. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1085.
21. А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 352.
22. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.

COPOLYMERIZATION OF N-VINYLLACTAMS WITH VINYL ALKYL ETHERS

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

Summary

The copolymerization of N-vinylpyrrolidone (VP) and N-vinylcaprolactam (VC) with vinyl ethyl ether (VE), vinyl isopropyl ether (VI), and vinyl *n*-butyl ether (VB) has been investigated. Conditions have been found under which the copolymers are enriched in N-vinyllactam units. The relative viscosity, solubility and monomer reactivity ratios have been determined. For the monomer system VP — VI $r_1 = 1.68$, $r_2 = 0$; for VP — VB, $r_1 = 2.97 \pm 0.01$, $r_2 = 0$; for VC — VI, $r_1 = 1.88 \pm 0.02$, $r_2 = 0$; and for VC — VB, $r_1 = 1.39 \pm 0.01$, $r_2 = 0$.