

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

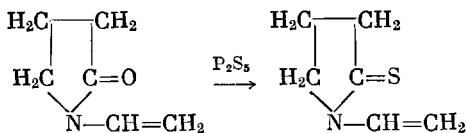
1965

УДК 66.095.26+678.744+678.746

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛТИОПИРРОЛИДОНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ*

*C. Н. Сивидова, А. А. Аветисян, Г. С. Колесников,
Ф. П. Сидельковская, А. С. Тевлина*

N-Винилтиопирролидон — новый мономер, синтезированный замещением кислорода карбонильной группы N-винилпирролидона серой действием пятисернистого фосфора [1]:



Двойная связь винильной группы этого мономера весьма активна. В присутствии динитрила азоизомасляной кислоты N-винилтиопирролидон полимеризуется и вступает в сополимеризацию с N-винилпирролидоном, метилметакрилатом, метилацетатом и винилацетатом [1].

Для оценки активности N-винилтиопирролидона (ВТП) в реакциях сополимеризации мы исследовали его сополимеризацию с метилметакрилатом (ММА) и N-винилпирролидоном (ВП).

Были определены константы сополимеризации (r_1 и r_2) и на основании этих данных вычислены параметры Q и e мономерного ВТП.

Экспериментальная часть

N-Винилтиопирролидон очищали двукратной перекристаллизацией из *n*-гептана; т. пл. 66—67°, $R_f = 0,74$.

Динитрил азоизомасляной кислоты дважды перекристаллизовывали из метилового спирта.

Метилметакрилат очищали двукратной перегонкой и отбирали фракцию с т. кип. 96°/680 мм, n_D^{20} 1,4150.

N-Винилпирролидон очищали двукратной перегонкой и отбирали фракцию с т. кип. 71—72°/2,25 мм, n_D^{20} 1,5130.

Сополимеризацию смесей ВТП с другими мономерами проводили в стеклянных запаянных ампулах в атмосфере азота при 60°. Концентрация инициатора составляла 1 мол. % от суммы мономеров. При каждом молярном соотношении мономеров проводили 3 опыта; продолжительность сополимеризации устанавливали предварительными опытами. Продукт сополимеризации ВТП с MMA растворяли в дихлорэтане и осаждали петролейным эфиром. Сополимер ВП с ВТП осаждали диэтиловым эфиром из спиртового раствора. Сополимеры сушили в вакууме при 30—40° до постоянного веса.

Состав сополимеров определяли по содержанию азота в случае сополимеров ВТП и MMA и серы в случае сополимеров ВТП и ВП. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

* 59-е сообщение из серии «Карбоцепные полимеры и сополимеры».

Таблица 1

Сополимеризация ВТП с ММА

Опыт, №	Мол. доля ВТП в исходной смеси, M_2^0	Конверсия, %	Содержание азота в сополимере (среднее), %	Мол. доля ВТП в сополимере, m_2
1 *	0,14	13	3,37	0,26
2	0,20	17	5,26	0,42
3 *	0,40	20	6,58	0,54
4 *	0,50	14	7,62	0,64
5	0,60	13	5,79	0,46
6	0,67	12	6,76	0,64

Примечание. В табл. 1 и 2 звездочкой отмечены опыты, результаты которых использованы при расчете констант сополимеризации.

Таблица 2

Сополимеризация ВТП и ВП

Опыт, №	Мол. доля ВТП в исходной смеси, M_2^0	Конверсия, %	Содержание серы в сополимере (среднее), %	Мол. доля ВТП в сополимере, m_2
1 *	0,14	10	10,72	0,41
2 *	0,20	10	13,70	0,53
3	0,50	10	21,10	0,85
4 *	0,60	10	21,28	0,86
5	0,67	9	21,18	0,85

Таблица 3

Константы сополимеризации

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
MMA	ВТП	$0,44 \pm 0,06$	$1,72 \pm 0,09$	0,757	2,25	0,581
ВП	ВТП	$0,13 \pm 0,02$	$1,50 \pm 0,3$	0,19	7,69	0,667

Таблица 4

Факторы активности

M_2	Q_2	e_2	M_1	Q_1	e_2	Q_1 и e_1 взяты из
ВТП	1,36	-0,12	MMA	0,74	0,4	[6]
ВТП	1,61	-0,10	ВП	0,17	-0,95	[7]

Константы сополимеризации (r_1 и r_2) определяли «методом пересечений», используя интегральное уравнение Майо и Льюиса [2—4]; полученные результаты приведены в табл. 3.

На основании полученных данных для систем ВТП — ММА и ВТП — ВП были вычислены значения Q и e [5]. Результаты приведены в табл. 4.

Обсуждение результатов

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров показана на рис. 1, где m_2 — содержание ВТП в сополимере, в молярных долях, M_2^0 — содержание ВТП в исходной смеси, в молярных долях.

Из рис. 1 и табл. 3 видно, что в обоих случаях $r_1 < 1$, $r_2 > 1$, т. е. ВТП более активен, чем ММА и ВП при взаимодействии с обоими типами растворящих полимерных радикалов.

Как видно из табл. 4, замещение атома кислорода в карбонильной группе ВП атомом серы приводит к более высокому значению Q и более положительному значению e . Это объясняется тем, что атом серы в ВТП является более электроноакцепторным, чем атом кислорода в ВП, и вследствие этого ВТП является более реакционноспособным мономером по сравнению с ВП.

Значения Q_2 и e_2 , найденные из результатов сополимеризации различных пар мономеров, удовлетворительно совпадают. Расхождение в значениях Q_2 и e_2 может быть обусловлено как недостаточной точностью определения r_1 и r_2 , зависящей от многих причин и в первую очередь от

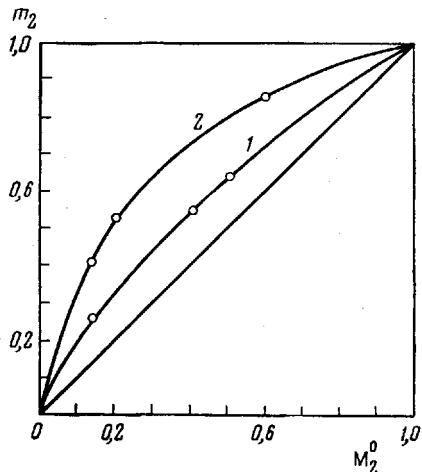


Рис. 1

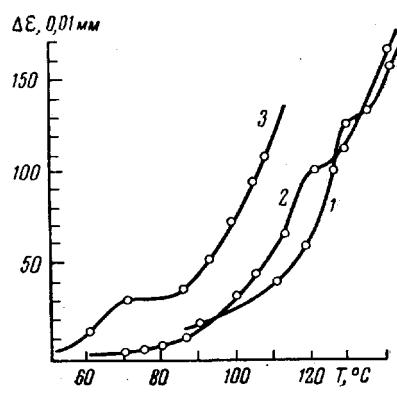


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания ВТП (m_2) в сополимерах ВТП с ММА и ВП от содержания ВТП (M_2^0) в исходной смеси мономеров:

1 — сополимеры ВТП с ММА, 2 — сополимеры ВТП с ВП

Рис. 2. Термомеханические кривые сополимеров:

1 — сополимер ВТП с ММА, молярное соотношение 1 : 1; 2 — то же, молярное соотношение 4 : 1; 3 — сополимер ВТП с ВП, молярное соотношение 4 : 1

результатов элементарного анализа, так и недостаточной точностью определения Q_1 и e_1 , взятых из [6, 7]. Можно признать на основании полученных результатов, что для ВТП $Q = 1,48 \pm 0,12$ и $e = -0,11 \pm 0,1$.

Таблица 5
Характеристика сополимеров ВТП

Сомономер	Содержание ВТП в сополимере, мол. %	$\eta_{sp}/(ДХЭ; 20^\circ; c = 0,5 \text{ г}/100 \text{ мл})$	Растворимость сополимеров
ММА	64	0,125	ДМФА, ДХЭ, $\text{CHCl}_3\text{C}_6\text{H}_5$
	42	0,130	То же
ВП	85	1,680	ДМФА, ДХЭ, CHCl_3
	53	1,700	ДМФА, ДХЭ, $\text{CHCl}_3\text{C}_6\text{H}_5$ Ацетон

Примечание. ДМФА — диметилформамид, ДХЭ — дихлорэтан.

В отличие от поли-*N*-винилтиопирролидона, который растворяется только в диметилформамиде и хлороформе, сополимеры ВТП с ВП и ВТП с ММА растворяются также и в других растворителях. Сополимеры в зависимости от их состава обладают различной растворимостью.

Данные о свойствах сополимеров ВТП с ВП и ВТП с ММА приведены в табл. 5.

Термомеханические кривые сополимеров, снятые на приборе Журкова при периодически прилагаемой нагрузке 6 kG/cm^2 , показали, что сополимеры ВТП с ВП и ВТП с ММА обладают при определенных температурах обратимыми деформациями, на что указывает наличие небольших областей высокоэластического состояния (рис. 2).

Выводы

1. Изучена сополимеризация N-винилтиопирролидона с метилметакрилатом и N-винилпирролидоном. Определены константы сополимеризации N-винилтиопирролидона с метилметакрилатом и N-винилпирролидоном. Вычислены величины Q и e для N-винилтиопирролидона.

2. Определены некоторые свойства сополимеров N-винилтиопирролидона.

Московский химико-технологический
институт им. Менделеева
Институт органической химии АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, А. А. Аветисян, Б. В. Лопатин, Докл. АН СССР, 153, 1089, 1963.
2. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. иностр. лит., 1953, стр. 18.
3. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
4. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1209, 1947.
5. T. Alfrey, J. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
6. Цурута Тайдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 83.
7. K. Hayashi, G. Smets, J. Polymer Sci., 27, 275, 1958.

COPOLYMERIZATION OF N-VINYLTHIOPYRROLIDONE WITH METHYLMETHACRYLATE AND N-VINYL PYRROLIDONE

S. N. Sividova, A. A. Avetisian, H. S. Kolesnikov,
F. P. Sidelkovskaya, A. S. Tevitna

Summary

The copolymerization of N-vinylthiopyrrolidone with methylmethacrylate and N-vinylpyrrolidone was studied. It was found that at the copolymerization of N-vinylthiopyrrolidone (M_2) with methylmethacrylate (M_1) $r_2 = 1,72 \pm 0,09$, $r_1 = 0,44 \pm 0,06$; $Q_2 = 1,36$, $e_2 = -0,12$, and at the copolymerization with N-vinylpyrrolidone (M_1) $r_2 = 1,50 \pm 0,30$, $r_1 = 0,13 \pm 0,02$, $Q_2 = 1,61$, $e_2 = 0,10$. The average values of Q and e for N-vinylthiopyrrolidone are correspondingly $1,48 \pm 0,12$ and $-0,11 \pm 0,04$. Solubility and thermomechanical properties of some of the copolymers were studied.
