

УДК 66.095.26:678-13:678.(744+746)

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА
С ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

С. Н. Ушаков, **Л. Б. Тружманова**, **Т. М. Маркелова**,
В. А. Кропачев

Описаны радикальные сополимеры кротонового альдегида с винилиденхлоридом [1] и со сложными виниловыми эфирами [2], причем отмечено, что кротоновый альдегид очень сильно ингибирует полимеризацию винилакцетата [3].

Нами изучена радикальная сополимеризация кротонового альдегида (КА) с винилпирролидоном (ВП). Было исследовано влияние ряда факторов на состав, выход и характеристическую вязкость сополимеров КА с ВП, определены константы сополимеризации и вычислена микроструктура начального и азеотропного сополимеров. Способность сополимеров КА с ВП реагировать по альдегидной группе была использована для проведения реакций в цепях сополимеров и получения полимерных гидразонов, оксимов и шиффовых оснований. Результаты этих исследований являются предметом последующих сообщений.

Выход сополимера и скорость сополимеризации. Изучалась зависимость выхода сополимеров КА с ВП от состава исходной смеси, концентрации инициатора и продолжительности сополимеризации. Основным фактором, определяющим выход сополимера, является состав исходной смеси. С увеличением содержания КА в исходной смеси общая скорость сополимеризации (выход сополимера за 20 часов — см. рис. 1) понижается очень сильно. Таким образом, КА действует как замедлитель радикальной полимеризации ВП. При сополимеризации КА с ВП в присутствии 0,5 и 1% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) увеличение выхода сополимера во времени наблюдается в течение первых 5—10 час. и к 20 час. процесс стабилизируется, а при применении 0,2% ДАК нарастание выхода наблюдается в течение 20—30 час. Увеличение концентрации инициатора вызывает значительное увеличение выхода сополимера, особенно при большем содержании ВП в исходной смеси мономеров.

Характеристическая вязкость. Изучалось влияние состава исходной смеси, глубины сополимеризации и концентрации инициатора на характеристическую вязкость сополимеров КА с ВП. Были получены сополимеры КА с ВП с характеристической вязкостью $[\eta] = 0,05—0,35$. Очень приближенно можно рассчитать молекулярные веса сополимеров КА с ВП по формуле, выведенной для поливинилпирролидона [4]. Основное влияние на молекулярный вес сополимеров КА с ВП оказывают глубина сополимеризации и, особенно, состав исходной смеси. На рис. 2 видно, что при наличие 5—10 мол. % КА в исходной смеси вызывает резкое падение характеристической вязкости сополимеров. Дальнейшее увеличение содержания КА в исходной смеси (выше 20 мол. %), независимо от количества

инициатора, практически не влияет на величину характеристической вязкости, которая остается очень низкой. Наблюдается увеличение значений характеристической вязкости сополимеров КА с ВП с повышением глубины сополимеризации, достигаемой как в результате увеличения продолжительности процесса (табл. 1), так и при увеличении концентрации инициатора (табл. 2).

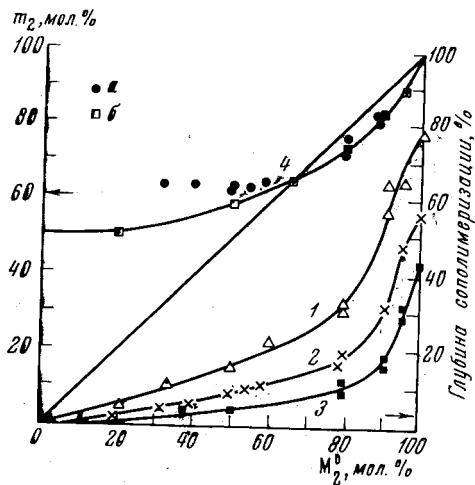


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость состава и выхода сополимеров КА с ВП от состава исходной смеси при 80°:

1, 2, 3 — выход сополимера за 20 час. (1 — 1% ДАК; 2 — 0,5% ДАК; 3 — 0,2% ДАК); 4 — кривая сополимеризации (0,5% ДАК), (а — экспериментальные точки, б — расчетная кривая для $t_1 = 0,03$; $t_2 = 0,5$); M_2^0 — содержание ВП в исходной смеси мономеров, t_2 — содержание ВП в сополимере

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости сополимеров КА с ВП от состава исходной смеси мономеров (80°, 20 час.):

а — 1% ДАК; б — 0,5% ДАК; в — 0,2% ДАК; M_1^0 — содержание КА в исходной смеси мономеров

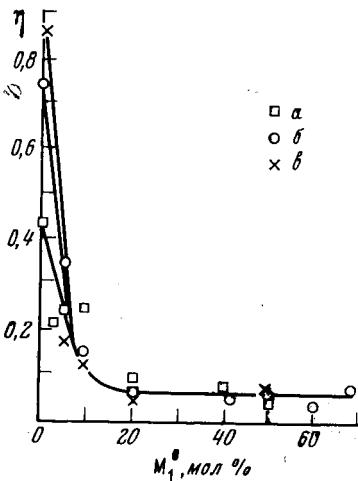


Рис. 2

При сополимеризации КА с ВП для некоторых составов исходной смеси наблюдается аномальное влияние количества инициатора на характеристическую вязкость сополимеров. Если количество ВП в исходной смеси меньше 90 мол. % (ВП : КА = 4 : 1 и 1 : 1), то изменение количества

Таблица 1

Зависимость характеристической вязкости сополимеров КА с ВП от глубины сополимеризации при 80°

Исходное мольное соотношение ВП : КА	Концентрация инициатора, %	Продолжительность, часы	Глубина сополимеризации, %	$[\eta]$
20:1	0,5	1	12	0,19
		3,5	30	0,32
		20	49	0,35
10:1	1	0,3	20	0,11
		1	24	0,11
		3,3	49	0,20
		5	58	0,26
		10	67	0,27
		15	65	0,26
		20	65	0,21

инициатора практически не влияет на характеристическую вязкость сополимеров, которая имеет очень низкие числовые значения (рис. 2). У сополимеров, полученных при исходном мольном соотношении ВП : КА = 10 : 1, наблюдается рост значений характеристической вязкости с увеличением количества примененного инициатора в случаях проведения процесса при любых температурах (80, 65 и 50°, см. табл. 2). По-видимому, в действительности это явление связано с происходящим одновременно увеличением глубины сополимеризации. При полимеризации чистого ВП наблюдается падение значений характеристической вязкости с увеличением количества инициатора, обычное для радикальной полимеризации.

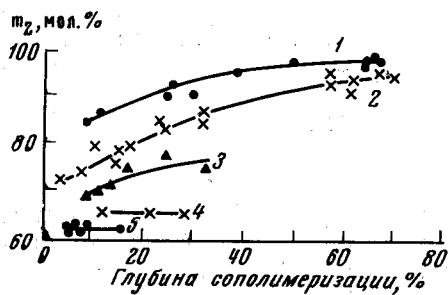


Рис. 3. Зависимость состава сополимеров КА с ВП от глубины сополимеризации при 80°:

1 — ВП : КА = 20 : 1; 2 — ВП : КА = 10 : 1; 3 — ВП : КА = 4 : 1; 4 — ВП : КА = 1,94 : 1; 5 — ВП : КА = 1 : 1; m_2 — содержание ВП в сополимере

аллильных мономеров, для которых, Н-атомов, находящихся в α -положении к двойной связи, характерен «деградационный перенос цепи» в результате возникновения нереакционноспособного аллильного радикала [5]. Естественно, что радикалы, возникающие из КА, имеющего подвижные Н-атомы в α -положении к двойной связи, должны иметь пониженную реакционноспособность.

Увеличение характеристической вязкости с повышением глубины сополимеризации (в результате увеличения как времени полимеризации, так и концентрации инициатора) можно объяснить ростом молекулярного веса сополимера в результате рекомбинации имеющихся нереакционноспособных полимерных радикалов, оканчивающихся звеном КА.

Таблица 2

Зависимость характеристической вязкости сополимеров КА с ВП от концентрации инициатора и температуры
(Исходное мольное соотношение ВП : КА = 10 : 1, продолжительность 20 час.)

Концентрация ДАК, %	50°		65°		80°	
	глубина сополимеризации, %	[η]	глубина сополимеризации, %	[η]	глубина сополимеризации, %	[η]
0,2	3	—	22	0,13	16	0,13
0,5	8	0,1	32	0,14	32	0,15
1	15	0,13	73	0,31	58	0,25
					65	0,21

Состав сополимеров КА и ВП. Были получены сополимеры ВП с КА с содержанием КА от 2 до 35 мол. %. На кривой сополимеризации (рис. 1, кривая 2) видно, что при содержании ВП в исходной смеси, равном 66 мол. %, образуется азеотропный сополимер. При содержании ВП в исходной смеси большем, чем в азеотропе, происходит обогащение сополи-

мера КА по сравнению с его содержанием в исходной смеси; при содержании ВП в исходной смеси меньшем, чем в азеотропе, наблюдается незначительное обогащение сополимера ВП по сравнению с содержанием его в исходной смеси.

Константы сополимеризации системы КА — ВП, вычисленные графически по интегральному уравнению [6] с подбором p , принятому для азеотропных сополимеров [7], имеют следующие значения: $r_1 = 0,03 \pm 0,03$; $r_2 = 0,5 \pm 0,1$ (при $p = 1,94$); $r_1 \cdot r_2 = 0,015$ (80° , 0,5% ДАК).

Следовательно, оба типа образующихся полимерных радикалов значительно быстрее реагируют с чужим мономером, чем со своим, и в сополимере должно наблюдаться чередование звеньев ($r_1 \cdot r_2 \ll 1$). Из найденных величин констант сополимеризации были вычислены относительные активности ($1/r$) мономеров к радикалам:

Мономер Радикалы:	ВП		КА	
	ВП	1	КА	2
	KA	33,3		1

На рис. 3 изображена зависимость состава сополимеров от глубины сополимеризации. Как и следовало ожидать, состав азеотропных сополимеров, а также сополимеров, у которых состав исходной смеси близок к азеотропному, практически не меняется с глубиной сополимеризации. Если в исходной смеси ВП больше, чем в азеотропе, то с увеличением глубины сополимеризации происходит обогащение сополимера ВП.

Таблица 3

Распределение звеньев мономеров КА и ВП в макромолекуле сополимера (при нулевом превращении)

Константы сополимеризации		M ₁ ⁰ , мол. %	Содержание связей различного типа в сополимере (f), мол. %				Средняя длина звеньев мономеров	
			M ₁ — M ₁	M ₁ — M ₂	M ₂ — M ₁	M ₂ — M ₂	\bar{L}_1 (КА)	\bar{L}_2 (ВП)
0,03	0,5	10	0,05	15,38	15,38	69,19	1,003	5,51
0,03	0,5	34 азеотроп	0,5	33,5	33,5	32,5	1,015	1,97

Структура сополимеров. Распределение мономерных звеньев в макромолекуле. Знание констант сополимеризации позволяет рассчитать структуру азеотропного и начального сополимеров.

Внутримолекулярное распределение звеньев мономеров в макромолекулах для азеотропного сополимера и для начального сополимера, у которого состав исходной смеси $M_1^0 = 10$ мол. % и $M_2^0 = 90$ мол. %, вычисленное по формулам Уолла [8] и Медведева [9, 10], представлено в табл. 3.

Таблица 4

Структура азеотропного сополимера, состоящего из звеньев КА и ВП

n (число мономерных единиц в звене)	Звенья КА	F_1 , мол. %	Звенья ВП	F_2 , мол. %
1	~ M ₁ ~	33,007	~ M ₂ ~	17,0
2	~ M ₁ , M ₁ ~	0,97	~ M ₂ M ₂ ~	16,74
3	~ M ₁ M ₁ M ₁ ~	0,022	~ M ₂ M ₂ M ₂ ~	12,37
4	остальные звенья КА	0,001	~ M ₂ M ₂ M ₂ M ₂ ~	8,12
5			~ (M ₂) ₅ ~	5,00
6			~ (M ₂) ₆ ~	2,95
			остальные	3,82
	Всего	34,0	Всего	66,0

Для азеотропных сополимеров значения вероятностей каждой связи (f) в ходе процесса сополимеризации не изменяются.

Из табл. 3 видно, что в обоих сополимерах звенья кротонового альдегида в основном содержат по одной мономерной единице и наиболее правильную равномерную структуру имеет азеотропный сополимер.

Медведев и Абкин [9, 10] предложили формулы расчета функций распределения F_A и F_B , т. е. содержания (в мол. %) в макромолекулярной цепи А- и В-звеньев, составленных из n мономерных единиц. По этим формулам мы рассчитали структуру азеотропного сополимера (табл. 4).

Экспериментальная часть

Исходные мономеры (КА и ВП) перегоняли перед сополимеризацией. Кротоновый альдегид: т. кип. 102,1–102,2°/760 мм, d_{20}^{20} 0,854, n_D^{20} 1,4370, бромное число 227,5. По газовой хроматограмме — примесей меньше 0,1 %. Винилпирролидон: т. кип. 79–80°/5 мм, d_{20}^{20} 1,048, n_D^{20} 1,5432, бромное число 146. Динитрил азоизомасляной кислоты многократно перекристаллизовывали из этанола, т. пл. 105°.

Сополимеризацию КА с ВП проводили в массе при 80, 65 и 50° в присутствии 0,2–1 % ДАК.

Содержание КА в исходной смеси мономеров варьировало от 5 до 80 мол. %. Полученные сополимеры осаждали диэтиловым эфиром из этанольного раствора, дважды переосаждали, экстрагировали эфиром в аппарате Сокслета и сушили до постоянного веса в вакууме.

Образцы сополимеров КА с ВП были охарактеризованы: 1) содержанием КА (титрованием водного раствора навески образца 0,1 г раствором NaOH после 24-часового выдерживания с сернокислым гидроксиламином); 2) содержанием азота (микрометод по Дюма) (при расчете состава сополимеров ВП на основании содержания в них азота приходится учитывать, что практически определяемое содержание азота в поливинилпирролидоне не 12,6, а 11,6% [11]); 3) бромными числами; 4) ИК-спектрами; 5) характеристической вязкостью (в водном растворе при 20°); 6) кислотными числами.

Бромные числа сополимеров КА с ВП практически близки к 0. ИК-спектры сополимеров КА с ВП сравнивали с таковыми для поливинилпирролидона. О наличии звеньев КА судили по поглощению при 1705 cm^{-1} , характерному для карбонильной группы КА. Поглощение при 1640 cm^{-1} , характерное для двойной связи, у сополимеров отсутствует.

Установлено, что при длительном хранении на воздухе происходит окисление альдегидных групп в карбоксильные.

Сополимеры ВП с КА растворимы в воде, ацетоне, спиртах, хлороформе, дихлорэтане, уксусной кислоте, нерастворимы в диэтиловом и петролейном эфирах, амилацетате и четыреххлористом углероде.

Выводы

1. Изучена радикальная сополимеризация не описанной ранее системы кротоновый альдегид — винилпирролидон. Показано, что сополимеризацией этих мономеров могут быть получены водорастворимые сополимеры, содержащие от 2 до 35 мол. % кротонового альдегида. Установлено наличие азеотропного сополимера при $M_1^0 = 34$ мол. % кротонового альдегида.

2. Исследовано влияние ряда факторов на состав, выход и характеристическую вязкость сополимеров кротонового альдегида с винилпирролидоном. Установлено, что увеличение содержания кротонового альдегида в исходной смеси заметно понижает выход сополимера и его молекулярный вес.

3. Определены константы сополимеризации системы кротоновый альдегид — винилпирролидон ($r_1 = 0,03 \pm 0,03$; $r_2 = 0,5 \pm 0,1$) и рассчитана микроструктура азеотропного и начального (для $M_2^0 : M_1^0 = 10:1$) сополимеров.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Dolgin, R. Gordon, см. ссылку 36 на стр. 37 в книге П. Алфрей, Дж. Борнер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. иностр. лит., 1953.
2. K. Billig, пат. ФРГ 888928, 1953; Chem. Abstrs, 51, 2326, 1957.

3. M. Matsumoto, H. Iwasaki, High. Polymer Japan, **7**, 402, 1950.
 4. H. P. Frank, G. V. Levy, J. Polymer Sci., **10**, 371, 1953.
 5. R. C. Laiible, Chem. Revs, **58**, 807, 1958.
 6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
 7. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер, Б. М. Поляцкина, Ж. прикл. химии, **23**, 512, 1950.
 8. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 2050, 1944.
 9. Л. М. Гиндич, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **56**, 177, 1947.
 10. Л. М. Гиндич, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **21**, 1269, 1947.
 11. J. F. Bork, L. E. Coleman, J. Polymer Sci., **43**, 413, 1960.
-

TO THE COPOLYMERIZATION OF CROTONALDEHYDE
WITH VINYL PYRROLIDONE

S. N. Ushakov, L. B. Trukhmanova, T. M. Markelova,
V. A. Kropachev

Summary

Radical copolymerization of crotonaldehyde (CA) and vinylpyrrolidone (VP) has been studied. Azeotropic copolymer ($M_1^0 = 3,4$ mol.% CA) and copolymerization constants ($r_1 = 0,03 \pm 0,03$ and $r_2 = 0,5 \pm 0,1$) have been found. Microstructure of azeotropic and initial copolymers (at $M_1^0 = 10$ mol.% CA) have been calculated. The alternation of units have been established being most regular in azeotropic copolymer. The effect of different factors on composition, yield and intrinsic viscosity of the copolymers have been studied. The increase of CA content in the feeding mixture considerably decrease yield and molecular weight of the copolymer.
