

УДК 66:095.26:678.(744+746):678=13

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ
С ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

C. Н. Ушаков, **В. А. Кропачев**, **Л. Б. Трухманова**,
Р. И. Груз, **Т. М. Маркелова**

В литературе описана радикальная сополимеризация кротоновой кислоты (КК) с акрилонитрилом [1, 2], винилацетатом [3—5], хлористым винилиденом [4] и стиролом [2]. Из водорастворимых сополимеров наибольший интерес представляют сополимеры КК с виниловым спиртом [6, 7] и винилпирролидоном (ВП). Сополимеры КК — ВП были впервые

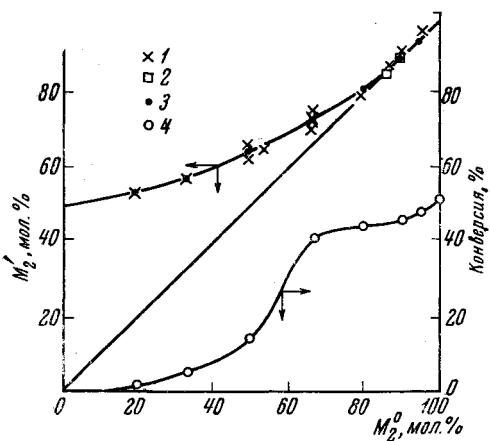


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость состава и выхода сополимеров КК — ВП от состава исходной смеси (80°):
1—3 — кривые сополимеризации; экспериментальные точки (1 — 0,5% ДАК; 2 — 1% H_2O_2); 4 — расчетная кривая для $r_1 = 0,02$ и $r_2 = 0,85$ (3); 4 — выход сополимера за 50 мин. при 0,5% ДАК

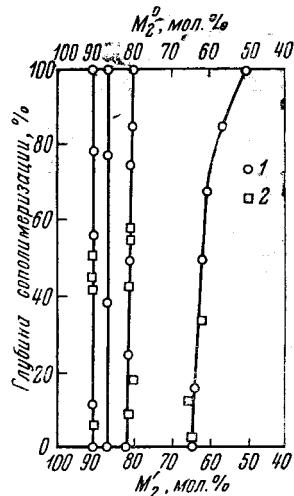


Рис. 2

Рис. 2. Диаграмма интегрального состава сополимеров; расчетные (1) и экспериментальные (2) точки:
 M_2^0 — содержание ВП в исходной смеси, M_2' — содержание ВП в сополимере

синтезированы нами [8] и использованы для проведения реакции с некоторыми физиологически активными веществами [9—12].

В данном сообщении приводятся результаты исследования радикальной сополимеризации КК с ВП в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекиси водорода.

Состав сополимеров. Получены сополимеры КК — ВП, содержащие от 5 до 47 мол. % звеньев КК. Образование азеотропного сополимера происхо-

дит при содержании 13 мол. % КК в исходной смеси (рис. 1). В области $M_2^0 = 80 - 100$ мол. % ВП состав сополимеров практически совпадает с составом исходной смеси; при увеличении содержания КК в исходной смеси наблюдается некоторое обеднение сополимера КК по сравнению с ее содержанием в исходной смеси (рис. 1).

Константы сополимеризации системы КК — ВП, вычисленные по способу Файнемана и Росса [13] и методом подбора кривой [14], имеют следующие значения: $r_1 = 0,02 \pm 0,02$; $r_2 = 0,85 \pm 0,05$; $r_1 \cdot r_2 = 0,017$. Таким образом, оба типа полимерных радикалов, особенно полимерный радикал, оканчивающийся звеном КК, значительно быстрее реагируют с чужим мономером, чем со своим. Из сравнения данных о сополимеризации для систем: кротоновый альдегид (КА) — ВП ($r_2 = 0,5$) [15] и КК — ВП ($r_2 = 0,85$) следует, что во втором случае тенденция полимерного радикала, оканчивающегося ВП, присоединять свой мономер

(ВП) больше, чем в системе КА — ВП, и поэтому сополимер КК — ВП должен иметь менее правильную структуру, чем сополимер КА — ВП. Из найденных величин констант сополимеризации были вычислены относительные активности $1/r$ мономеров к радикалам в системе КК — ВП и сравнены с таковыми для системы КА — ВП.

Из табл. 1 видно, что относительная активность к радикалу ВП, так же как и к радикалу винилиденхлорида [4, 16], у мономера КК меньше, чем у мономера КА.

Таблица 1

Зависимость характеристической вязкости сополимеров КК — ВП от температуры сополимеризации ($M_2^0 = 80$ мол. % ВП; 3,5 часа)

Количество ДАК, %	[η] сополимеров, получаемых	
	при 65°	при 80°
0,05	0,38*	0,32*
0,2	0,32	0,255
0,5	0,24	0,17
2,0	—	0,10

* Измерено в 0,02 н. HCl.

Таблица 3

Зависимость характеристической вязкости сополимеров КК — ВП от количества инициатора (50 мин., 80°)

Количество ДАК, %	[η] при M_2^0 , равном:				
	100	95,2	90,9	80	66,7
0,5	0,45	0,23*	0,19	0,17	0,11
0,1	0,52	0,41*	0,38	0,2*	0,18
0,05	—	—	0,35*	0,24*	—
0,02	—	0,46*	—	—	—

* Измерено в 0,02 н. HCl.

Диаграммы состава сополимеров КК — ВП (рис. 2 и 3) характеризуют все возможные случаи поведения компонентов данной пары. Интегральный состав (средний состав сополимеров, получаемых при данной глубине превращения), рассчитанный по приближенному интегральному уравнению состава Медведева и Абкина [17, 18] в исправленном виде [19], хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 2). Как дифференциальный состав (состав сополимеров, образующихся в данный момент), так и интегральный состав в области, близкой к азеотропной, почти не меняются с глубиной превращения, определяясь в основном составом исходной смеси.

Скорость сополимеризации. Основным фактором, обусловливающим скорость сополимеризации этой пары, является состав исходной смеси. Общая скорость сополимеризации (выход сополимера за 50 мин.) (рис. 1, кривая 4) понижается незначительно с увеличением содержания КК в ис-

ходной смеси в области 5—20 мол. % КК (где состав сополимера близок к азеотропному) и резко падает при последующем увеличении содержания КК.

Характеристическая вязкость. Изучалось влияние состава исходной смеси, количества инициатора, глубины и температуры сополимеризации на характеристическую вязкость сополимеров КК — ВП (измеренную в воде и 0,02 н. HCl). Понижение температуры сополимеризации (табл. 2) и уменьшение количества инициатора (табл. 2 и 3) приводит к увеличению значений характеристической вязкости, что характерно для радиカルной полимеризации. Увеличение продолжительности, т. е. глубины сополимеризации, не вызывает изменения характеристической вязкости сополимеров. Характеристические вязкости сополимеров КК — ВП сильно зависят от состава исходной смеси. Увеличение содержания КК в исходной смеси и соответственно в сополимере КК — ВП (рис. 4), как и для сополимеров КК с винилацетатом [3], вызывает уменьшение характеристической вязкости.

Исследовалась концентрационная зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{уд}} / c$) сополимеров КК — ВП различного состава и молекулярного веса, полученных в присутствии как ДАК, так и перекиси водорода. Для водных растворов сополимеров КК — ВП, имеющих относительно более высокий молекулярный вес ($[\eta] > 0,3—0,4$) и малое содержание КК, наблюдалось увеличение значений $\eta_{\text{уд}} / c$ с разбавлением, т. е. проявлялся полиэлектролитный эффект. В случае водных (а также спиртовых) растворов низкомолекулярных сополимеров КК — ВП ($[\eta] = 0,08—0,25$) и сополимеров, содержащих больше 5—10 мол. % КК, наблюдалось линейное падение значений приведенной вязкости с разбавлением, характерное для обычных полимеров (рис. 5).

Аналогичные результаты были получены Любиной и Стрелиной* для сополимера с $[\eta] = 0,2$ (рис. 6), причем установлено, что характеристические вязкости сохраняли одинаковые значения и при изменении ионной силы раствора (вода, 0,02 н. NaCl, 0,2 н. NaCl, 1 н. NaCl).

При исследовании концентрационной зависимости $\eta_{\text{уд}} / c$ сополимеров КК — ВП, нейтрализованных добавкой NaOH ($a = 1$), в водных растворах наблюдался рост значений $\eta_{\text{уд}} / c$ с разбавлением, в то время как в растворах в 1 н. и 0,1 н. NaCl обнаружено линейное падение приведенной вязкости с разбавлением, причем абсолютные значения $\eta_{\text{уд}} / c$ в воде во всем интервале концентраций превышают такие для растворов с ионной силой 0,1 н. и 1 н. NaCl. При одной и той же ионной силе (1 н. NaCl) (см. кривую 4 на рис. 6) характеристическая вязкость этого сополимера в нейтрализованной форме ($a = 1$) выше, чем в неионизированном со-

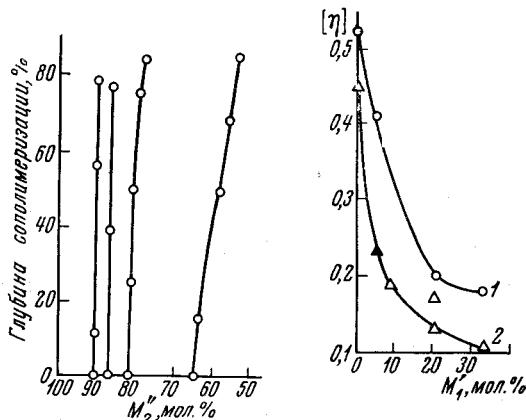


Рис. 3. Диаграмма дифференциального состава сополимеров

M_2'' — содержание ВП в сополимере

Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости сополимеров КК — ВП (в воде и 0,02 н. HCl) от состава исходной смеси (80°, 50 мин.):

1 — 0,1% ДАК; 2 — 0,5% ДАК; темные точки — в 0,02 н. HCl

* Приносим благодарность С. Я. Любиной и И. А. Стрелиной за любезное предоставление полученных ими данных.

стоянии ($a = 0$) (кривая 1). Экспериментальные данные не позволяют с достаточной достоверностью объяснить эту аномалию — отсутствие полиэлектролитного эффекта у низкомолекулярных сополимеров КК — ВП. Этот вопрос требует дальнейшего изучения. Не исключено, однако, что в сополимерах КК — ВП происходит образование ассоциатов между звеньями КК и ВП за счет водородной связи, установившейся между карбонилом амидной группы ВП и группой ОН карбоксила КК, и что именно это взаимодействие затрудняет ионизацию карбоксильных групп в сополимерах и приводит к уничтожению полиэлектролитного эффекта. Образование водородной связи между карбонильным кислородом поливинилпирролидона (ПВП) и гидроксильной группой кислоты обнаружено при сливании растворов ПВП с органическими кислотами [20]. Возможно также, что водородные связи в сополимере стабилизированы гидрофобным взаимодействием между метильными группами, как это наблюдается у полиметакриловой кислоты [21].

Структура сополимеров. Распределение мономерных звеньев в макромолекуле. Зная константы сополимеризации, можно рассчитать структуру азеотропных и начальных сополимеров. Состав азеотропного сополимера КК — ВП, вычисленный по формуле Уолла [22], равен: $M_1^0 = 13,27$ мол.%; $M_2^0 = 86,73$ мол.%. Внутримолекулярное распределение звеньев обоих мономеров в макромолекуле (вероятность всех возможных типов связи мономеров между собой) для азеотропного сополимера и для начального сополимера (в случае, когда состав исходной смеси $M_1^0 = 20$ мол.% и $M_2^0 = 80$ мол.%) вычисленное по формуле Уолла [22] и Медведева [17, 18], представлено в табл. 4.

Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости (η_{sp}/c) сополимеров КК — ВП от концентрации; измерено в воде (а), 0,02 н. HCl (с) и метаноле (б)

№	M_2^0	ДАК, %	Температура, °С	Время, часы	M_2' , мол. %
46	90,9	0,05	65	3,5	90
39	80	0,05	65	3,5	79,5
19	80	0,2	80	3,5	81,3
13	80	0,516	80	0,83	81,2
36	80	2,0	80	0,83	82,3
42	86,5	$H_2O_2 - 1\%$	80	3,5	86,5

и для начального сополимера (в случае, когда состав исходной смеси $M_1^0 = 20$ мол.% и $M_2^0 = 80$ мол.%), вычисленное по формуле Уолла [22] и Медведева [17, 18], представлено в табл. 4.

Таблица 4

Распределение звеньев кротоновой кислоты, кротонового альдегида и винилпирролидона в макромолекулах сополимеров КК — ВП и КА — ВП [15] (при нулевом превращении)

Тип сополимера	Константы сополимеризации		M_1^0 , мол. %	Содержание связей различного типа в сополимере (f), мол. %				Число мономерных единиц в звене		
	r_1	r_2		$M_1—M_1$	$M_1—M_2$	$M_2—M_1$	$M_2—M_2$	L_1	L_2 (ВП)	
				Aзеотроп	20	10	34			
КК — ВП	0,02	0,85	13,27	0,04	13,23	13,23	73,5	1,003	6,55	
	0,02	0,85	Aзеотроп	0,1	18,5	18,5	62,9	1,005	4,4	
КА — ВП	0,03	0,5	20	0,05	15,38	15,38	69,19	1,003	5,51	
	0,03	0,5	10	0,5	33,5	33,5	32,5	1,015	1,97	

Из табл. 4 видно, что в обоих сополимерах звенья КК и КА в основном содержат по одной мономерной единице. Используя предложенные Медведевым [16, 17] формулы расчета функций распределения F_1 и F_2 (т. е. определяя мольное содержание в макромолекулярной цепи звеньев КК и

ВП, составленных из n одинаковых мономерных единиц), получим структуру азеотропного сополимера КК — ВП, представленную в табл. 5. Таким образом, в отношении звеньев ВП азеотропный сополимер КК с ВП имеет более неравномерную структуру, чем сополимер кротонового аль-

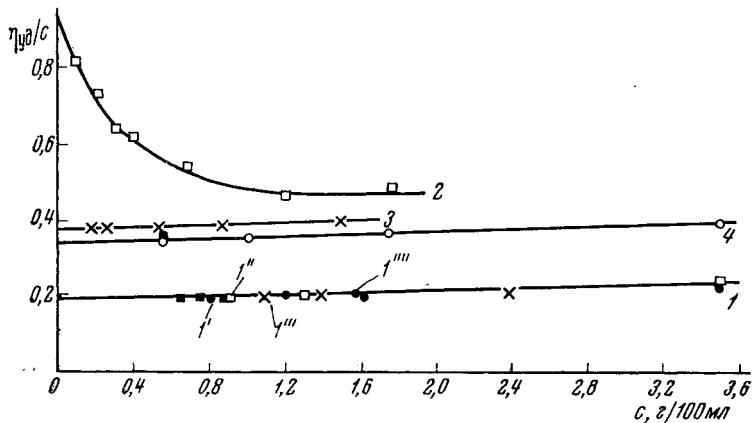


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости (η_{sp}/c) сополимера КК — ВП № 28 ($M_1^0 = 20 \text{ мол. \%}$; $M_1' = 18,6 \text{ мол. \%}$; ДАК — 0,5%; 65°С) от концентрации в растворителях с разной ионной силой:

1 — $a = 0$; 1' — H_2O ; 1'' — 1 н. $NaCl$; 1''' — 0,2 н. $NaCl$; 1'''' — 0,02 н. $NaCl$;
2 — $a = 1$, $H_2O + NaOH (1:1)$; 3 — $a = 1$, 0,1 н. $NaCl + NaOH (1:1)$;
4 — $a = 1$, 1 н. $NaCl + NaOH (1:1)$

дегида с ВП [15]. В азеотропном сополимере КК — ВП из 86,7 мол. % звеньев ВП 49 группируются в звенья по 1—11 мономерных единиц, в среднем же имеем $L_2 = 6,55$ мономерных единиц ВП в звене. У азеотропного сополимера КА — ВП в среднем имеем по 1,97 мономерных единиц в ВП в звене.

Характеристика сополимеров КК — ВП. Сополимеры КК — ВП представляют собой белые порошкообразные или волокнистые (в зависимости от молекулярного веса) вещества. Они растворимы в воде, спиртах (мети-

Таблица 5

Структура азеотропного сополимера КК — ВП

n	Структура M_1	$F_1, \text{мол. \%}$	n	Структура M_2	$F_2, \text{мол. \%}$	n	Структура M_2	$F_2, \text{мол. \%}$
1 2	$\sim M_1 \sim$ $\sim M_1 M_1 \sim$	13,13 0,08	1 2	$\sim M_2 \sim$ $\sim (M_2)_2 \sim$	2,02 3,44	10 11	$\sim (M_2)_{10} \sim$ $\sim (M_2)_{11} \sim$	4,54 4,24
3	Остальные	0	3 4 5 6 7 8 9	$\sim (M_2)_3 \sim$ $\sim (M_2)_4 \sim$ $\sim (M_2)_5 \sim$ $\sim (M_2)_6 \sim$ $\sim (M_2)_7 \sim$ $\sim (M_2)_8 \sim$ $\sim (M_2)_9 \sim$	4,35 4,91 5,21 5,31 5,22 5,08 4,84	для звеньев с $n = 1-11$ остальные 20 21 30 40	49,16 37,57 1,72 1,545 0,485 0,126	
	Всего	13,27					Всего	86,73

ловом, этиловом, бутиловом), в уксусной кислоте, набухают в хлороформе, нерастворимы в ацетоне, этилацетате, диэтиловом и петролейном эфирах, бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, гексане, диоксане и др. С увеличением содержания звеньев КК в сополимерах их растворимость в воде понижается; сополимеры, содержащие 35 мол. % КК и больше, в воде нерастворимы. Из растворов сополимеров могут быть получены прозрачные бесцветные пленки.

Экспериментальная часть

ВП — фирмы «Lawson» (Англия), т. кип. $70^\circ/5 \text{ мм}$, $d_{20}^{20} 1,048$; бромное число 143—146; $n_D^{20} 1,5117$ —1,5130. КК — т. пл. 72—72,5°, кислотное число 651,5; бромное число 187. ДАК — после многократной перекристаллизации; т. пл. 105°. Перекись водорода 30%-ный водный раствор. Концентрацию проверяли перманганатометрически [23].

Реакцию сополимеризации проводили в ампулах в массе при 65 и 80° в присутствии 0,01—1% ДАК и 0,1—1% перекиси водорода в качестве инициаторов. Полученные сополимеры осаждали дистилловым эфиром из этанольного раствора, дважды переносили, экстрагировали эфиром и сушили в вакууме до постоянного веса. Состав сополимеров устанавливали по данным анализов на основании определения кислотных и бромных чисел. Для некоторых образцов было определено содержание азота микрометодом по Дюма и сняты ИК-спектры (поглощение в области 1720 см^{-1} характерно для CO-группы КК). Кислотное число определяли титрованием водного или лучше спиртового раствора сополимера 0,1 н. раствором NaOH или KOH соответственно в присутствии фенолфталеина или потенциометрически. Результаты получались идентичными. Определение вязкости растворов сополимеров КК-ВП (в воде, метаноле, этаноле, 0,02 н. HCl) проводили при 20°. Значения характеристической вязкости в воде для большинства сополимеров КК-ВП несколько ниже значений, наблюдавшихся в метаноле и этаноле (рис. 5).

Полнота очистки сополимеров от непрореагировавших мономеров подтверждена как бромированием (бромные числа практически равны 0), так и по ИК-спектрам (отсутствие поглощения при 1640 см^{-1} , характерного для двойной связи). Аналогичные результаты по ИК-спектрам и бромным числам, а также по нейтральности (кислотное число равно 0; отсутствие поглощения при 1720 см^{-1}) получены для контрольных образцов, приготовленных из смеси ПВП + КК (4 : 1), подвергшихся нагреванию и очистке в условиях, примененных для сополимеров.

Выходы

1. Исследована радикальная сополимеризация кротоновой кислоты с винилпирролидоном. Получены водорастворимые сополимеры кротоновой кислоты и винилпирролидона, содержащие 5—35 мол. % кротоновой кислоты. Установлена зависимость состава, выхода и характеристической вязкости сополимеров от условий полимеризации.

2. Вычислены константы сополимеризации системы кротоновая кислота — винилпирролидон ($r_1 = 0,02 \pm 0,02$; $r_2 = 0,85 \pm 0,05$; $r_1 \cdot r_2 = 0,017$).

3. Рассчитано внутримолекулярное распределение мономеров в макромолекуле для азеотропного и начального сополимеров. Установлено, что в обоих случаях звенья кротоновой кислоты в основном содержат по 1 мономерной единице. Обнаружено, что азеотропные сополимеры кротоновой кислоты с винилпирролидоном имеют более неравномерную структуру в отношении звеньев винилпирролидона, чем азеотропные сополимеры кротонового альдегида с винилпирролидоном.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
институт им. Ленсовета
Ленинградский технологический

Поступила в редакцию
5 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Glabish, W. Becker, J. Dennstedt, Пат. ФРГ 1093557, 1960; Chem. Abstrs, 55, 20516, 1961.
2. K. W. Doak, См. [49] в ст. F. Mayo, C. Walling, Chem. Revs, 46, 213, 218, 1950.
3. S. Johansson, Svensk Kemisk Tidskrift, 60, 122, 1948.
4. E. C. Chapin, E. Hamm, C. K. Mills, J. Polymer Sci., 4, 597, 1949.
5. Т. Такахара, К. Мацусиро, С. Икэда, Японск. пат. 3736, 1958; РЖХим 3 С 182, 1964.
6. Англ. пат. 863228, 1961; Chem. Abstrs, 55, 21676b, 1961.
7. S. Sugai, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., A1, 2127, 1963.
8. С. Н. Ушаков, Тр. ЛТИ им. Ленсовета, 45, 132, 1958.
9. С. Н. Ушаков, Синтетические полимеры лекарственного назначения, Медгиз, 1962.
10. С. Н. Ушаков, Мед. пром-сть, 1963, № 8, 5.
11. Р. И. Груз, С. Н. Ушаков, Тезисы докл. Научн.-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета, Госхимиздат, 1963, 77.

12. С. Н. Ушаков, В. А. Калинина, Тезисы докл. Науч.-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета, Госхимиздат, 1962, 64.
 13. M. Fine man, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
 14. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. иностр. лит., 1953, стр. 17.
 15. С. Н. Ушаков, Л. Б. Трухманова, Т. М. Маркелова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., A9, 999, 1967.
 16. G. Dolgin, R. Gordon, См. Thesis M. S. Polyhechnic Institute of Brooklin, 1948.
 17. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
 18. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1289, 1947.
 19. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер, Б. М. Поляцкина, Ж. прикл. хими, 23, 521, 1950.
 20. B. Sebillie, J. Neel, J. Chim. Phys., 60, 475, 1963.
 21. Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфрьева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., 7, 372, 1965.
 22. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
 23. Ф. Тредвэлл, В. Голл, Курс аналитической химии, Объемный и газовый анализ,ОНТИ, 1935.
-

COPOLYMERIZATION OF CROTONIC ACID WITH VINYL PYRROLIDON

S. N. Ushakov, **V. A. Kropachev**, **L. B. Trukhmanova**, **R. I. Gruz**,
T. M. Markelova

Summary

Copolymerization of crotonic acid (CA) with vinylpyrrolidone (VP) has been studied. Soluble in water copolymers with CA content 5–35% have been prepared. The effect of different factors on composition, yield and intrinsic viscosity of the copolymers has been studied. Azeotropic copolymer at 13 mol.% of CA (M_1) has been established. Copolymerization constants are $r_1 = 0,02 \pm 0,02$, $r_2 = 0,85 \pm 0,05$. Microstructure of initial (at 20 mol.% of CA) and azeotropic copolymers has been calculated. In the initial copolymers CA segments contain mainly one monomer unit.