

УДК 66.095.26:678.746-13

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА
С N-ВИНИЛФТАЛИМИДОМ**

*Р. И. Груз, В. Г. Шибалович, Е. Ф. Панарин,
С. Н. Ушаков*

Синтез сополимеров винилпирролидона (ВП) с N-винилфталимид (ВФИ) представляет значительный интерес как для улучшения свойств поливинилпирролидона (ПВП), применяемого в технике в производстве искусственных волокон, пленок, покрытий, пресспорошков и т. п., так и связи с возможностью их использования для разнообразных реакций цепях, например с целью синтеза сополимеров ВП с виниламином.

В литературе описаны сополимеры ВФИ с vinylацетатом [1], стирол [2], метилметакрилатом [3], α -метилстиролом, винилбутиловым эфиром, малеиновым ангидридом [4]. Также имеются многочисленные данные о сополимеризации ВП с различными мономерами (см., например, [5—7]). Однако сведения о сополимеризации с ВФИ отсутствуют.

В данной работе изучена сополимеризация ВП с ВФИ и охарактеризованы некоторые свойства полученных сополимеров.

Результаты опытов и их обсуждение

Скорость реакции. Сополимеризацию мономеров изучали в присутствии 0,1—1% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) или перекиси водорода (ПВ) в блоке при 80° (до 30 мол. % ВФИ в исходной смеси)

**Определение констант сополимеризации системы винилпирролидон
(M₁) — винилфталимид (M₂)**

Содержание мономеров в исходной смеси, мол. %		Состав сополимера, мол. %					
		по содержанию хлора в ВП — ВА — НСІ		спектрофотометрически		дифференциальный (рассчитанный)	
M ₁ ^о	M ₂	M ₁ ¹	M ₂ ²	M ₁ ¹	M ₂ ²	M ₁ ¹	M ₂ ²
90	10	77,7	22,3	79,4	20,6	78,6	21,4
90	10	79,3	20,6	76,5	23,5*		
70	30	53,7	46,3	52,2	47,8	53,2	46,2
70	30	53,3	46,7	53,1	46,9*		
50	50	37,5	62,5	38,9	61,1	37,3	62,7
50	50	36,5	63,5	34,1	65,9*		
30	70	24,0	76,0	26,8	73,2	22,0	78,0
30	70	26,5	73,5	23,5	76,8		
10	90	11,0	89,0	13,1	86,9	7,7	92,3
10	90	11,0	89,0	10,8	89,2*		

* В диметилформамиде (ДМФА).

0,1% ДАК в 50%-ных дихлорэтановых растворах при 65° (от 10 до 90 мол. % ВФИ в смеси).

ВФИ оказывает замедляющее действие на полимеризацию ВП. При сополимеризации в растворе минимальная скорость наблюдалась для смесей из равных количеств мономеров (рис. 1). Аналогичное понижение скорости сополимеризации по сравнению со скоростью гомополимеризации мономеров имело место и в случае других систем, как например, стирол — ВФИ [2], винилацетат (ВА) — ВФИ [1], винилсукцинимид (ВСИ) — ВА [8] и других. По-видимому, это характерно для N-винильных мономеров.

Дальнейшее увеличение концентрации ВФИ способствует преимущественному взаимодействию полимерных радикалов с ВФИ, вызывая увеличение общей скорости, достигающей максимальных величин при соотношениях, близких к чистому ВФИ.

Таким образом, скорость реакции зависит как от состава, так и от активностей мономеров и образующихся радикалов.

При содержании 70 и 90 мол. % ВФИ в исходных смесях, начиная с глубины превращения, равной 20—25%, имеет место гель-эффект, который также отмечен при реакциях гомополимеризации ВФИ [9], ВСИ [10], метилметакрилата [11] и дру-

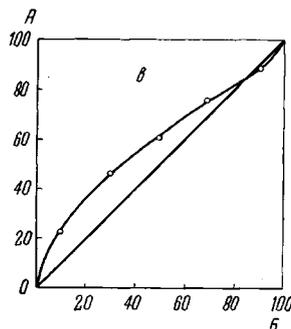
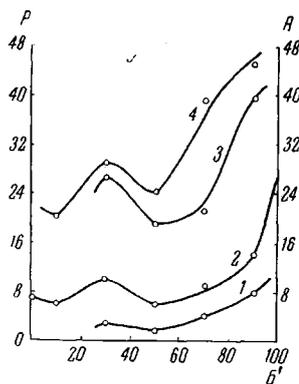
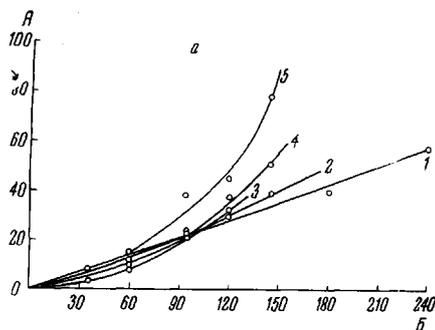


Рис. 1. Зависимость выхода и состава сополимеров ВП—ВФИ от продолжительности реакции и соотношения мономеров в исходной смеси в растворе:

a — содержание ВФИ в исходной смеси (мол.%): 1 — 10; 2 — 30; 3 — 50; 4 — 70; 5 — 90; б — продолжительность (мин.): 1 — 35; 2 — 60; 3 — 95; 4 — 120. А — выход сополимера, %; Б — продолжительность реакции, (мин.); Б' — содержание ВФИ в исходной смеси, мол.%; а — содержание ВФИ (мол.%): А — в сополимерах; Б — в исходной смеси

гих мономеров и при сополимеризации ВФИ со стиролом [2] (при 50—60%-ной глубине превращения).

Получены хорошо совпадающие результаты состава сополимеров (таблица); установленные двумя различными методами: 1) по содержанию хлора в соответствующих сополимерах ВП с хлоргидратами виниламина, полученных в результате полимераналогичных превращений, и 2) спектрофотометрически.

Сополимеры обогащены мономером ВФИ (см. таблицу и рис. 1) и содержат от 20 до 90 мол. % ВФИ. Образование азеотропного сополимера имеет место при содержании 89 мол. % ВФИ в исходной смеси.

Константы сополимеризации, вычисленные по [12] и [13], с математической обработкой результатов методом наименьших квадратов оказались равными для ВП и ВФИ, соответственно: $r_1 = 0,35 \pm 0,002$; $r_2 = 1,284 \pm 0,04$.

ВФИ является наиболее активным компонентом системы, так как он присоединяется к радикалам ВП и к собственному радикалу значительно быстрее, чем ВП к своему и к радикалу ВФИ. $r_1 \cdot r_2 = 0,449$, что указывает на наличие эффекта чередования звеньев ВП и ВФИ в цепи. Полимерный радикал ВП обладает большей склонностью к взаимодействию с мономером ВФИ, чем со своим собственным.

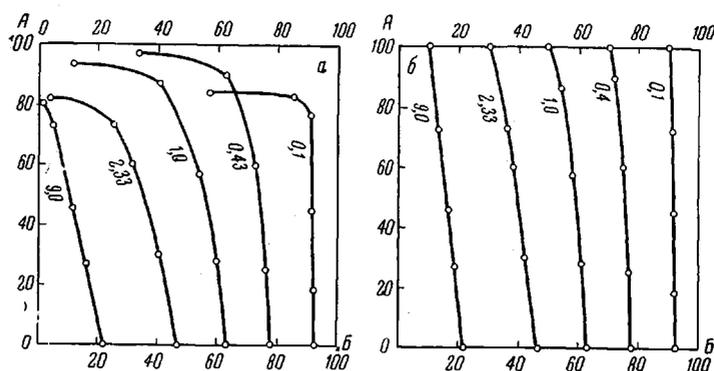


Рис. 2. Диаграммы дифференциального (а) и интегрального (б) составов сополимеров ВП — ВФИ

А — глубина превращения, %; Б — содержание ВФИ в сополимерах, мол.%; цифры на кривых — соотношение мономеров в исходной смеси

Относительная активность радикала ВФИ к мономеру ВП в 2 раза больше, чем к винилацетату и винил-*n*-бутиловому эфиру, но во много раз меньше, чем к стиролу, и в 2 раза превышает активность радикала ВП к винилацетату. Относительная активность радикалов ВП к мономеру ВФИ близка или немного ниже активности радикалов винилацетата к мономерам ВФИ и ВП, соответственно.

В ряду относительной активности присоединения различных радикалов к мономерному ВФИ [3] ВП располагается между винилацетатом и α -метилстиролом следующим образом: радикалы малеинового ангидрида, винил-бутилового эфира > винилацетата > винилипирролидона > α -метилстирола > стирола, метилметакрилата.

Значения Q и e , вычисленные по методу Прайса [14], равны 0,088 и $-0,37$. Для ВП взяты, соответственно, данные [15]: $Q = 0,096$ и $e = -1,27$.

Величина Q близко совпадает со значениями, полученными для ВФИ и других мономеров [3], а также с таковой для ВП и подтверждает факт отсутствия сопряжения между двойной связью и карбонильными группами через атом азота.

Разность значений e у ВП и ВФИ, равная $-0,9$, также указывает на наличие эффекта чередования. Из диаграмм дифференциального и интегрального составов (рис. 2, таблица), рассчитанных по приближенному интегральному уравнению [16] в исправленном виде, установлено, что дифференциальный состав удовлетворительно согласуется с экспериментально найденными данными. Дифференциальный состав очень мало изменяется с глубиной в случае соотношений, близких к азеотропу. Постоянство состава с глубиной сополимеризации также подтверждается малоизменяющимися данными о содержании хлора в сополимерах ВП — ВА — НСl с изменением продолжительности реакции.

Структура сополимеров, распределение мономерных звеньев в макромолекулах. Из значений констант сополимеризации рассчитана [16] структура начальных и азеотропных сополимеров и внутримолекулярное распределение звеньев обоих мономеров в макромолекулах. Наиболее упорядоченной является структура сополимера при соотношениях исходных компонентов ВП — ВФИ = 70 : 30, $L_{M_1} = 1,83$; $L_{M_2} = 1,55$.

Состав азеотропного сополимера равен 89 мол. % ВФИ и 11 мол. % ВП.

Свойства сополимеров. Сополимеры ВП с ВФИ, в зависимости от молекулярного веса, представляют белые порошкообразные или волокнистые вещества, которые при содержании ВФИ до 15 мол. % с $[\eta] = 0,115 - 0,545$ хорошо растворимы в воде с образованием прозрачных растворов с рН — 5,15. В нагретом состоянии они становятся молочно-белыми.

С увеличением содержания ВФИ до 30 мол. % растворимость сополимеров в воде теряется. Они также растворимы в этиловом и других спиртах, диоксане, уксусной кислоте, гексане и хлорированных углеводородах. В бензоле набухают. Нерастворимы в ацетоне, диэтиловом и петролейном эфирах.

Высокомолекулярные продукты с содержанием ВФИ, превышающим 30 мол. %, становятся нерастворимыми в спирте и диоксане.

До 75 мол. % ВФИ сополимеры растворимы в ДМФА, пиридине и хлорированных углеводородах (метиленхлориде, хлороформе, дихлорэтане (ДХЭ)). При содержании ВФИ свыше 75 мол. % сополимеры растворимы лишь в метиленхлориде; в ДМФА, хлороформе и дихлорэтане — набухают.

ИК-спектроскопией сополимера с 76 мол. % ВФИ обнаружены следующие полосы поглощения, характерные для групп: $-\text{CH}_2-2940 \text{ см}^{-1}$, $\text{CO}-1710 \text{ см}^{-1}$ (ВФИ); $\text{N}-1084 \text{ см}^{-1}$, $-\text{CH}-2778 \text{ см}^{-1}$, $\text{CO}-1688 \text{ см}^{-1}$ (ВП).

Вязкость растворов сополимеров исследовалась в зависимости от состава, глубины превращения и количества инициатора.

С изменением содержания ВФИ в сополимерах от 22 до 90 мол. % характеристическая вязкость $[\eta]$ возрастает от 0,42 до 0,77. Для чистых ПВП и ПВФИ $[\eta]$ соответственно равны 0,27 и 1,27. Вязкость растворов сравнительно мало изменяется с глубиной превращения — от 0,45 до 0,64, с увеличением продолжительности реакции соответственно от 35 до 120 мин. (при 50 мол. % ВФИ в исходной смеси).

В случае блочных сополимеров с увеличением содержания ПВ от 0,1 до 1% характеристическая вязкость соответственно понижается от 0,545 до 0,115.

Молекулярный вес для сополимеров с малым содержанием ВФИ (10—30 мол. %) рассчитывали по формуле Леви и Франка [17], рекомендованной для ПВП: $[\eta] = 2,3 M^{0,65} \cdot 10^{-4}$ — для растворов в метаноле; $[\eta] = 6,76 M^{0,55} \cdot 10^{-4}$ для водных растворов, тогда как для сополимеров, в которых содержание ВФИ превышало 30 мол. %, применялась формула, выведенная для ПВФИ [9]: $[\eta] = 2,3 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$ — для растворов в метиленхлориде при 20°. В первом случае с увеличением содержания ПВ от 0,1 до 1% молекулярный вес понижался от 158 500 до 14 100; во втором — с изменением содержания ВФИ от 22 до 90% молекулярный вес возрастал от 104 000 до 214 000. Мол. вес ПВФИ — 402 000, ПВП — 54 250.

Физико-механические свойства. Введение ВФИ в цепи ПВП резко повышает теплостойкость и твердость, что также имело место в случае других сополимеров [1, 2]. С увеличением содержания ВФИ от 22 до 90% теплостойкость возрастает от 100 до 214°, твердость от 12,3 до 23,4. Предел прочности при статическом изгибе и сжатии достигает максимальных величин 700—800 $\text{кг}/\text{см}^2$ при содержании ВФИ в сополимерах 65—75 мол. %. Сополимеры, содержащие ВФИ более 60 мол. %, становятся водоустойчивыми.

Экспериментальная часть

N-Винилпирролидон — т. кип. $65-67^{\circ}/1-2$ мм; n_D^{20} 1,5116; бромное число 143,6; вычислено 144,1.

Винилфталимид синтезировали по известному методу [18]. Трижды перекристаллизованный из этилового спирта продукт обладал т. пл. $85-86^{\circ}$. Бромное число: найдено 91,95; вычислено 92,37.

Динитрил азоизомаасляной кислоты дважды перекристаллизовывали из метилового спирта и сушили в вакууме; т. пл. $102-103^{\circ}$.

Перекись водорода, 29—30%-ный водный раствор. Концентрацию определяли методом Кингцетта [19].

Растворители после сушки и перегонки имели показатели, соответствующие литературным данным.

Методика работы. Реакцию сополимеризации проводили в запаянных ампулах (с двумя отводами) из обычного стекла (при блочном методе) и из молибденового (в растворе) объемом 15—20 и 125 мл, соответственно обработанных хромовой смесью, паром и высушенных.

Удаление воздуха из охлажденных до -70° 50%-ных растворов смесей мономеров и ДАК в ДХЭ, проводили в высоком вакууме путем 3—4-кратного вакуумирования и промывания очищенным от кислорода азотом с запаиванием в токе последнего. Температуру в термостате поддерживали с точностью $\pm 0,1^{\circ}$.

Выход сополимера определяли двумя методами: гравиметрически и по количеству непрореагировавшего мономера, определявшегося методом некомпенсационного потенциометрического титрования [20] реакционных проб в уксуснокислой среде 0,1 н. раствором брома в уксусной кислоте; точность определений $\pm 0,2\%$.

Аналогичным путем определяли также бромные числа исходных мономеров ВП и ВФИ. Оптическую плотность измеряли при $\lambda = 29,4$ мкм и концентрации полимера 0,1 мг/мл в метиленхлориде и ДМФА.

Для анализа использовали сополимеры, подвергавшиеся трехкратному переосаждению. При определении констант сополимеризации конверсия не превышала 15—20%

Переосаждение сополимеров производили в зависимости от состава, из ДХЭ или его смеси с хлороформом, метиленхлоридом или ДМФА эфирами (диэтиловым или петролейным) или этиловым спиртом, в которых мономеры хорошо растворимы. Сополимеры сушили до постоянного веса при $60^{\circ}/5$ мм. Вязкость растворов сополимеров определяли вискозиметром типа Убеллоде с подвешенным уровнем при $20-25^{\circ}$ в этиловом и метиловом спиртах (блочные), хлороформе, метиленхлориде, ДМФА (в растворе).

Анализ трижды переосажденных (из воды ацетоном или спиртом) сополимеров ВП — ВА·НСI на хлор осуществлялся двумя методами: микросжиганием и argentометрическим потенциометрическим титрованием.

Выводы

1. Впервые изучена сополимеризация винилпирролидона (ВП) с N-винилфталимидом (ВФИ) в блоке и в растворе в зависимости от выхода, состава и молекулярного веса.

2. Синтезированы сополимеры с содержанием ВФИ от 5 до 90 мол. %.

3. Вычислены константы сополимеризации ВП и ВФИ: $r_1 = 0,35 \pm \pm 0,002$; $r_2 = 1,284 \pm 0,04$ и найдены значения полярности и удельной активности по схеме Алфрея — Прайса: $Q = 0,088$; $e = -0,37$.

4. Вычислены дифференциальный и интегральный состав сополимеров ВП — ВФИ и внутримолекулярное распределение звеньев в сополимерах.

5. Установлено, что с увеличением содержания ВФИ от 20 до 90 мол. % характеристическая вязкость сополимеров возрастает от 0,42 до 0,76, растворимость в воде и спирте теряется, температура размягчения изменяется от 100 до 214° , твердость возрастает от 12,3 до 23,4.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
25 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая, Н. А. Воронова, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., 4, 1053, 1962.
2. А. Ф. Николаев, М. Н. Терещенко, Высокомолек. соед., 6, 379, 1964.
3. А. Ф. Николаев, Диссертация, 1967.
4. А. Ф. Николаев, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., А9, 1720, 1967.

5. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, Ф. П. Сидельниковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 2222.
6. J. F. Vork, L. E. Coleman, J. Polymer Sci., 18, 413, 1960.
7. Р. И. Груз, С. Н. Ушаков, Научно-техническая конференция ЛТИ им. Ленсовета, Тезисы докладов, Госхимиздат, 1963, стр. 77.
3. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. С. Мишкилеева, Высокомолек. соед., 6, 287, 1964.
9. М. Э. Розенберг, А. Ф. Николаев, А. В. Пустовалова, Высокомолек. соед., 8, 1155, 1966.
10. Н. В. Даниэль, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., 8, 465, 1966.
11. А. В. Рябов, О. Г. Тараканов, П. А. Окунь, Д. Н. Емельянов, Труды по химии и химической технологии, 1964, вып. 3, стр. 505.
12. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
13. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
14. T. Alfrea, J. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
15. Ф. П. Сидельковская, М. А. Аскаров, Ф. Ибрагимов, Высокомолек. соед., 6, 1810, 1964.
16. А. Абкин, С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
17. G. V. Levy, H. P. Frank, J. Polymer Sci., 17, 83, 1955.
18. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 35.
19. Ф. Тредвелл, В. Голл, Курс аналитической химии, Объемный и газовый анализ, ОНТИ НКТП СССР, 1935, стр. 162.
20. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клешева, В. А. Никитина, А. П. Николаева, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1967, стр. 317.

**COPOLYMERIZATION OF VINYLPIRROLIDONE
WITH N-VINYLPHTALIMIDE**

R. I. Gruz, V. G. Shi'alovich, E. F. Panarin,

S. N. Ushakov

Summary

Copolymerization of vinylpyrrolidone (VP) with N-vinylphthalimide (VPI) in mass and in solution has been studied for the first time. Copolymers with VPI content from 5 to 90 mol.% have been prepared. Copolymerization constants (VP is M_1) are $r_1 = 0,35 \pm 0,002$, $r_2 = 1,284 \pm 0,04$. Differential and integral copolymer composition and monomer units distribution have been calculated. Increase of VPI from 20 to 90 mol.% is accompanied by increase of intrinsic viscosity from 0,42 to 0,76, loss of solubility in water and alcohol, variation of glass temperature from 100 to 214°C and hardness from 12,3 to 23,4.
