УДК 678.746.678.01:54

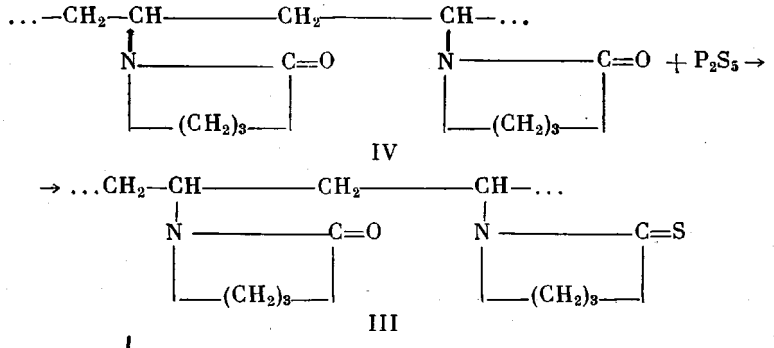
СПОСОБ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Ф. П. Сидельковская, Г. К. Опарина, А. Е. Макарьева, А. А. Аветисян, М. Ш. Яновская, И. Л. Вайсман, Н. Л. Кожевникова

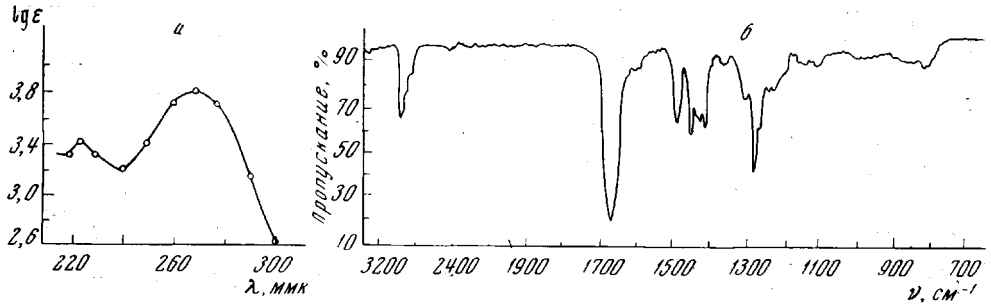
Ранее [1] сообщалось, что при действии пятисернистого фосфора на N-винилпирролидон (I) в среде органических растворителей получен N-винилтиопирролидон (II) с выходом 60%. Изучение полимеров II и сополимеров его с I показало [1—3], что характерной особенностью таких полимерных продуктов (III) является нерастворимость в воде и избирательная растворимость в органических растворителях в отличие от гомополимера винилпирролидона (IV), хорошо растворимого в воде и большинстве органических растворителей. Наличие тиокарбонильной группы в сополимере обусловливает более высокие адсорбционные свойства по сравнению с карбонильной группой IV. Эти свойства позволяют использовать III в качестве пропиток и покрытий для текстиля, бумаги и пр.

Тиокарбонильная группа обладает высокой реакционной способностью и может участвовать в разнообразных химических превращениях [4], чем открывается широкий путь для полимераналогичных превращений IV.

Некоторыми из нас [5] показана принципиальная возможность получения III непосредственно из IV заменой групп >C=O на >C=S по реакции:



Наличие >N—C=S групп в полученных соединениях подтверждено спектральными исследованиями. На рисунке приведены УФ- и ИК-спектры III с содержанием серы 8% (в растворе в хлороформе).



УФ- (*а*) и ИК-спектры поглощения (*б*) в хлороформе

В данной работе изучалось влияние ряда факторов на регулирование степени превращения карбонильных групп в тиокарбонильные и на выход образующегося сополимера.

Соотношение количеств групп >C=S и >C=O в III регулировали изменением условий реакции. Получены III с содержанием серы от 3 до 15%. Содержание серы определяли по методу Эшка.

Данные, приведенные в таблице, свидетельствуют, что на количество введенной в IV серы оказывает влияние природа растворителя, соотношение между реагирующими компонентами и температура. Молекулярный

Условия синтеза тиопроизводных поливинилпирролидона *
(Количество исходного поливинилпирролидона 10 *г*, общий объем растворителей 130 *мл*)

Введено в реакцию			Температура реакции, °С	Найдено *S*, %	Мольная доля тиовинилпирролидона в сополимере	Выход, %
поливинилпирролидона, мол. вес	весовое отношение поливинилпирролидон : пятисернистый фосфор	объемное отношение пиридин : ксилол				
15490	1:0,6	:1:1	35	3,02	0,11	22,6
14220	1:0,6	:1:1	95	3,64	0,13	31,0
14220	1:0,6	:1:1	115	6,75	0,24	31,0
14220	1:0,6	2,3:1	115	7,90	0,29	98,6
16500	1:0,6	5,5:1	115	8,51	0,31	96,0
16500	1:1,0	5,5:1	115	11,15	0,41	97,4
34000	1:1,0	5,5:1	114	11,17	0,41	99,8
51960	1:1,0	5,5:1	116	11,81	0,44	94,4
17500	1:1,4	5,5:1	115	15,60	0,58	96,9

* В указанных условиях было проведено несколько независимых опытов; в таблице приведены результаты одного из характерных опытов.

вес исходного IV не влияет на степень замещения карбонильных групп. В качестве растворителя выбрана смесь пиридина и ксилола, от соотношения которых зависит выход III, а также содержание введенной серы.

Изучение свойств III показало, что полимеры с содержанием серы 3—15% растворимы в спиртах, хлороформе, пиридине, ограниченно растворимы в ацетоне, ксилоле, бензоле. Растворимость в воде зависит от содержания серы. Продукты, содержащие 1—7% серы, растворялись в воде с образованием мутных вязких растворов. III с содержанием серы более 7% практически нерастворимы. Так, при содержании серы 8% растворимость 0,5, а при 11—15% — 0,2 (в *г* на 100 *г* воды).

Экспериментальная часть

Исходные реагенты. Для получения III использовали IV с молекулярным весом от 13 000 до 50 000, синтезированный в лаборатории, и продажный пятисернистый фосфор квалификации «чистый». Пиридин, ксилол, хлороформ и серный эфир перед употреблением обезвоживали.

Тиопроизводное поливинилпирролидона (III). В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещали 110 *мл* пиридина, 20 *мл* ксилола и 10 *г* IV. При перемешивании добавляли 6 *г* пятисернистого фосфора. Реакционную массу нагревали до кипения и при 115° выдерживали в течение часа. После охлаждения реакционную смесь фильтровали и от фильтрата отгоняли растворители в вакууме. Остаток растворяли в хлороформе и осаждали серным эфиром, затем отфильтровывали, промывали серным эфиром и высушивали в вакууме. Получено 9,60 *г*; выход 96,0% от теоретич. Найдено, %: S 8,53; 8,48.

Результаты опытов, проведенных в других условиях, представлены в таблице.

Спектр поглощения в ИК-области снят для 1,64%-ного раствора в хлороформе (толщина слоя 0,100 *мм*) на приборе фирмы JQSCO DS-301 с призмой из NaCl. Спектр в УФ-области получен на регистрирующем спектрофотометре фирмы Hitachi EPS-2 в растворе в хлороформе при концентрации 10^{-3} *M*.

Выводы

1. С целью гидрофобизации поливинилпирролидона и повышения его реакционной способности осуществлена модификация полимера взаимодействием с пятисернистым фосфором.

2. Изучено влияние экспериментальных условий на соотношение содержания групп $\diagdown$C=O и $\diagdown$C=S в образующемся тиопроизводном поливинилпирролидона.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт мономеров
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
16 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, А. А. Аветисян, М. Г. Зеленская, Б. В. Лопатин, Докл. АН СССР, 153, 1089, 1963.
2. С. Н. Сивидова, А. А. Аветисян, Г. С. Колесников, Ф. П. Сидельковская, А. С. Тевлина, Высокомолек. соед., 7, 2164, 1965.
3. А. А. Аветисян, Диссертация, 1964.
4. N. Hurd, G. De La Mater, Chem. Revs., 61, 45, 1961.
5. Ф. П. Сидельковская, А. А. Аветисян, Г. К. Опарина, М. Ш. Яновская, А. Е. Макарьева, А. Я. Шмелев, А. А. Корнилов, Б. И. Шапиро, Авт. свид. 188000, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 21.

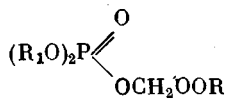
УДК 66.095.26:678.746

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ФОСФОР- И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ ПЕРЕКИСЯМИ

О. М. Машненко, А. Е. Батог, М. К. Романцевич

За последние годы в литературе появилось значительное количество работ, посвященных синтезу элементоорганических перекисей, в том числе кремний- и фосфорорганических, содержащих третичный алкилперекисный радикал [1—8]. В этих же работах упоминается о принципиальной возможности применения указанных перекисей в процессах полимеризации, однако сколько-нибудь систематического исследования инициирующей активности таких перекисей не проведено.

Для изучения влияния природы остатков диалкилфосфорных кислот, алкилсилильных групп и третичных алкилперекисных радикалов нами проведено исследование полимеризации стирола в присутствии некоторых кремний- и фосфорсодержащих перекисей общей формулы



и $R'_nSi(OCH_2OOR)_{4-n}$,

полученных конденсацией диэтил- и дибутилхлорфосфатов, триметилхлорсилана, диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана с оксиметил-трет.алкилперекисями. Содержание основного вещества в этих перекисях составляло 95—98%; их индивидуальность подтверждалась тонкослойной хроматографией.

Используемый в опытах стирол после щелочной промывки для удаления ингибитора, высушивания и двухкратной перегонки в вакууме в токе азота содержал не менее 99,7% основного вещества. Полимеризацию стирола осуществляли блочным методом в дилатометрах при температурах 80, 90, 100° (±0,05°) и концентрацией инициатора 0,1; 0,2; 0,5; 0, 8 и 1 моль на 100 молей стирола.

Расчет констант инициирования реакции полимеризации $k_и$ и энергий активации инициирования $E_и$ проводили по описанному ранее способу [9].

Как видно из таблицы, исследуемые перекиси инициируют полимеризацию стирола при 90 и 100° в 2—4 раза быстрее, чем ди-трет.алкильные перекиси и являются более низкотемпературными инициаторами. При сравнении скоростей полимеризации стирола в присутствии диалкил(трет. алкилпероксиметил)фосфатов можно отметить, что на скорость полимеризации практически не оказывает влияние величина алкильного радикала в остатке диалкилфосфорных кислот. В отличие от ди-трет.алкильных перекисей, где скорость полимеризации существенно изменяется при постепенном переходе от трет.бутилперекисной до трет.гексилперекисной группы, такое же изменение трет.алкилперекисной группы в диалкил(трет.алкилпероксиметил)фосфатах вызывает лишь незначительное увеличение скоро-