

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В СРЕДЕ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева

Некоторые из сополимеров N-винилпирролидона (НВП) совместимы с тканями живых организмов и поэтому могут быть использованы в различных целях внутри организма, в частности как синтетические кровезаменители [1, 2]. Свойства подобных сополимеров, например, растворимость, поверхностная активность, в значительной степени определяются их составом, порядком чередования их звеньев [3]. Было бы желательно иметь возможность регулировать последние при сополимеризации НВП.

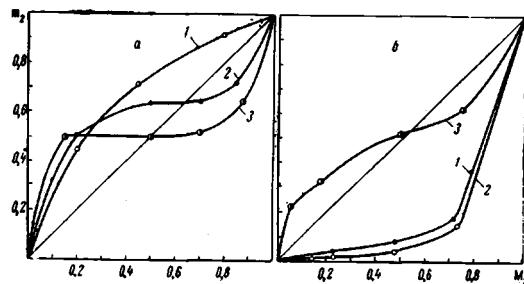


Рис. 1. Кривые состава сополимера ВАЦ — НВП (а) и Ст — НВП (б) (M_2)

1 — в массе, 2 — в уксусной кислоте, 3 — в хлоруксусной кислоте, (25°, ДЦК = 1 вес. %, [кислота]/[НВП] = 1,4)

С этой целью мы исследовали сополимеризацию НВП с винилиденхлоридом (ВДХ), винилацетатом (ВАЦ), стиролом (Ст) в среде уксусной, хлоруксусной кислот, способных к образованию водородных связей с НВП. Результаты опытов по сополимеризации приведены на рис. 1, а и б в виде кривых состава, за исключением системы ВДХ — НВП. По данным о составе сополимеров дифференциальным методом Майо — Льюиса рассчитаны значения относительных активностей, по последним значениям параметров e и Q НВП в различных средах. Результаты расчетов сведены в таблицу. Для всех систем введение кислот существенно изменяет вид кривых состава, а также значения относительных активностей по сравнению с данными, характеризующими сополимеризацию в массе. В системе ВАЦ — НВП возникает эффект чередования, о чем свидетельствует S-образный характер кривых состава, а также $r_1 r_2 < 1$. В среде хлоруксусной кислоты для этой системы тенденция к чередованию близка к предельной — в широком интервале состава исходной смеси образуется

Значения r_1, r_2, Q_2 и e_2 , отвечающие сополимеризации НВП (M_2) в различных средах (25°, [кислота]/[НВП] = 1,4)

Мономеры	r_1	r_2	e_2	Q_2	Условия
ВДХ — НВП	$0,35 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,04$			
ВАЦ — НВП	$0,25 \pm 0,02$	$2,8 \pm 0,1$			
Ст — НВП	$5,2 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,03$	-1	0,2	В массе
ВДХ — НВП	$0,55 \pm 0,03$	$0,2 \pm 0,03$			
ВАЦ — НВП	$0,05 \pm 0,03$	$0,4 \pm 0,03$	+1,5	0,5	В CH_3COOH
Ст — НВП	$0,25 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,03$	+1,8	0,8	В CH_2ClCOOH
ВАЦ — НВП	$0,01 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,02$			

эквимолекулярный сополимер и значения относительных активностей близки к нулю. В системе Ст—НВП добавки уксусной кислоты неэффективны, однако хлоруксусная кислота также вызывает эффект чередования.

Таким образом, в среде карбоновых кислот НВП образует чередующиеся сополимеры как с активными (Ст), так и с неактивными (ВАЦ) мономерами.

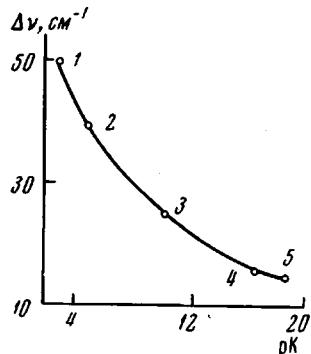
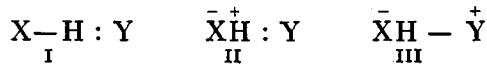


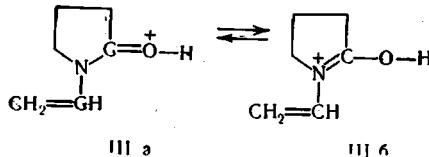
Рис. 2. Зависимость сдвига полосы $\nu_{C=O}^0$ в НВП (1707 см^{-1}) от рK растворителя:
1 — CH_3ClCOOH , 2 — CH_3COOH ,
3 — фенол, 4 — CH_3OH ; 5 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

предположить, что НВП участвует в образовании водородной связи через карбонил. Ранее сообщалось, что предельные амиды образуют водородную связь также через карбонил [4].

Известно, что комплекс двух молекул, атомы которых $X - H : Y$ связаны водородной связью, можно представить резонансным гибридом трех предельных структур [6]. Эти структуры обусловлены следующим распределением электронов между атомами, связанными водородной связью:



Очевидно, что для объяснения изменения электронного строения компонента комплекса — акцептора протона — наибольшую роль играет структура III. В нашем случае акцептором протона является НВП. При рассмотрении структуры III НВП очевидно, что эта структура должна быть представлена двумя предельными (III, а и III, б):



Вклад структуры III, б в реальную структуру комплекса объясняет поведение последнего в сополимеризации. Действительно, из таблицы следует, что НВП в комплексе с уксусной или хлоруксусной кислотами отличается от свободного НВП большим значением параметра Q , а также положительной поляризацией двойной связи. Первое объясняется сопряжением двойной связи с $N=C$ в структуре III, б, т. е. наличием элементов системы сопряжения $\pi - \pi - \rho$ по сравнению с $\pi - \rho - \pi$ в свободном НВП. Второе — эффектом оттягивания электронной плотности двойной связи на положительно заряженный атом азота. С увеличением кислотности среды роль обоих факторов возрастает в результате увеличения вклада структуры III, б в реальную структуру комплекса.

Нами исследовано также влияние уксусной кислоты на скорость гомополимеризации НВП и молекулярные веса полимеров. Из рис. 3 видно существенное увеличение скорости полимеризации по мере возрастания содержания кислоты. Этот эффект не может быть отнесен целиком к замедлению скорости обрыва вследствие увеличения вязкости при образовании комплекса, ибо при значительном количестве кислоты кривые зависимости вязкости смесей и относительных начальных скоростей полимериза-

ции не являются симбатными. По-видимому, наблюдаемое ускорение обусловлено также химической активацией НВП при образовании им комплекса с уксусной кислотой. Ранее сообщалось о значительном увеличении k_p при полимеризации акриламида в кислых средах [6].

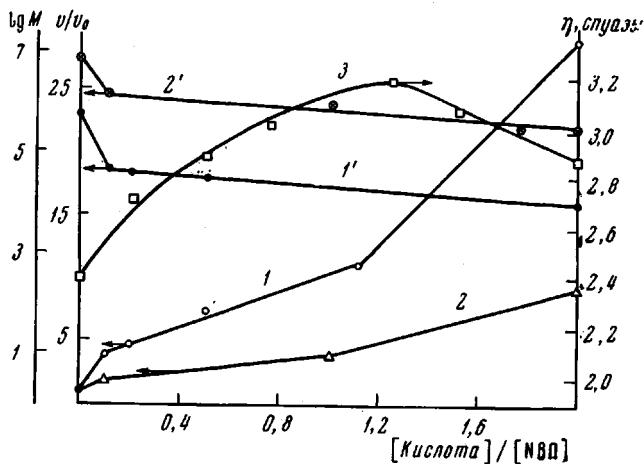


Рис. 3. Зависимость относительных начальных скоростей полимеризации (1, 2) НВП, молекулярных весов (M) (1', 2') полимеров НВП, а также вязкости исходных смесей (3) от содержания уксусной кислоты:

1, 1' — 25°, [ДЦК] = 0,042 моль/л, 2, 2' — 40° [АДН] = 0,042 моль/л, 3 — 25°, v_0 для АДН равна $3,5 \cdot 10^{-20}$ /мин, для ДЦК $v_0 = 0,525 \cdot 10^{-20}$ /мин, v_0 — начальная скорость полимеризации в массе

Методика опытов по сополимеризации не отличалась от приводимой нами ранее [7]. Сополимеризация и полимеризация во всех случаях гомогенны. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически в отсутствие кислорода воздуха. Коэффициенты для пересчета дилатометрических данных на конверсию определяли экспериментально. Полимеризацию проводили до 10%-ного превращения; в исследованном интервале скорость полимеризации постоянна. НВП очищали двукратной вакуумной перегонкой, т. кип. = $67/1$ мм, n_D^{20} 1,5117. Стирол сушили CaCl_2 и очищали аналогично [7], т. кип. 44/20 мин, n_D^{20} 1,5462. Винилиденхлорид сушили K_2CO_3 и очищали перегонкой: т. кип. 32°, n_D^{20} 1,4243. Винилацетат получали перегонкой частично заполимеризованного мономера; т. кип. 73°, n_D^{20} 1,3953. Уксусная кислота — ледяная; хлоруксусную кислоту очищали вакуумной перегонкой. Инициаторы — дициклогексилпероксидкарбонат (ДЦК) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) очищали двойной перекристаллизацией. Сополимер анализировали на азот методом Кельдаля. Ранее этот метод в приложении к сополимерам НВП был апробирован [8] и признан удовлетворительным. Характеристические вязкости полимеров НВП измеряли в вискозиметре Убеледе. Молекулярные веса рассчитывали по формуле, приведенной в [9]. ИК-спектры снимали на ИКС-14.

Выводы

- Исследовано влияние уксусной и хлоруксусной кислот на гомогенную радикальную сополимеризацию N-винилпирролидона с винилацетатом, винилиденхлоридом и стиролом.
- Карбоновые кислоты вызывают изменение величин относительных активностей, а также параметров Q и e N-винилпирролидона. Приведено объяснение наблюдаемых эффектов.
- Уксусная кислота значительно увеличивает скорость полимеризации N-винилпирролидона.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
21 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Агасандян, Н. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Высокомолек. соед., А9, 2634, 1967.
2. С. Н. Ушаков, Синтетические полимеры лекарственного назначения, Медгиз, 1962.
3. Houben-Weyl, Methoden der organischen chemie, b. XIV, teil 1: Makromolekulare Stoffe, 1, Stuttgart, 1961.
4. Современные проблемы физической органической химии, под ред. М. Е. Вольпина, изд-во «Мир», 1967, стр. 232.
5. C. Z. Sappo, Spectrochim. Acta, 10, 341, 1951.
6. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Е. И. Мирохина, Докл. АН СССР, 179, 374, 1968.
7. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. Н. Вахрушева, Докл. АН СССР, 154, 1135, 1964.
8. I. F. Vogk, L. E. Coley, J. Polymer Sci., 43, 413, 1960.
9. А. И. Шатеншнейер, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.

УДК 541.64:678.674-13

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ФОСГЕНА, ДИАНА И ДИХЛОРАНГИДРИДА МЕТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

O. B. Смирнова, Ш. А. Самсония, Г. С. Колесников

Поликарбонат на основе диана обладает комплексом ценных свойств [1], но, несмотря на это, улучшение некоторых свойств этого полимера путем его модификации с целью расширения областей практического применения является интересной задачей.

Известно, что фосфорсодержащие полимеры, наряду с такими цennыми свойствами, как стойкость к химическим реагентам, хорошая адгезия к стеклу, бумаге, коже и др., обладают негорючностью [2].

В связи с этим представляло интерес введение в цепь поликарбоната атома фосфора путем синтеза смешанных поликарбонатов на основе фосгена, дифенола и дихлорангидрида алкилфосфиновой кислоты. Недостатком полиэфиров, содержащих фосфор, являются низкие температуры плавления. Можно было предполагать, что введение небольших количеств дихлорангидрида алкилфосфиновой кислоты в исходную смесь дихлорангидридов будет вызывать незначительное понижение температурных характеристик, но придаст поликарбонату негорючность. С этой целью нами синтезированы смешанные поликарбонаты на основе фосгена, диана и дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты (ДХМФК).

Мы попытались проследить изменения свойств синтезированных фосфорсодержащих смешанных поликарбонатов в зависимости от состава исходной смеси реагирующих веществ.

Экспериментальная часть

ДХМФК очищали перегонкой в вакууме при 54—56° и остаточном давлении 4 мм (кристаллы белого цвета) [3]. По литературным данным т. пл. 33°, т. кип. 162° [2]. Найдено, %: Р 24,20; 24,55. CH_3OPCl_2 . Вычислено, %: Р 23,31.

2,2-Ди-(4-оксифенил)пропан (диан) имел т. пл. 155—156°, по литературным данным т. пл. 156—157° [4].