

в общем с макроинициаторами V, VI они выше, чем с полиперакрилатами I и III.

При достижении конверсии 50—60% (в присутствии макроинициаторов V и VI) наблюдается выделение газообразных продуктов, которые состоят из предельных (метан, этан, пропан и др.) и непредельных углеводородов, что, очевидно, связано с превращениями макрорадикалов в вязкой среде в результате «эффекта клетки». Можно полагать, что при инициировании полимерными перекисями на низких стадиях превращения образуются предпочтительно линейные макромолекулы; в дальнейшем по ходу реакции накапливаются в системе разветвленные, а на более глубоких стадиях вследствие повышения вязкости среды и рекомбинации макрорадикалов — также циклические и трехмерные сополимеры.

Таким образом, полимерные инициаторы с активными перекисными группами в боковых цепях макромолекул способны вызывать радикальную полимеризацию винильных мономеров при относительно низких температурах с образованием полимеров разной структуры.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
16 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., *Б10*, 530, 1968.
2. В. А. Пучин, Диссертация, 1970.
3. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, Г. А. Блох, Каучук и резина, 1966, № 12, 6.
4. В. А. Пучин, Т. Т. Юрженко, М. С. Британ, С. А. Воронов, Химия и технол. топлив и масел, 9, 24, 1970.
5. В. А. Пучин, М. В. Пахмурская, Т. И. Юрженко, А. В. Кругль, Высокомолек. соед., *A12*, 248, 1970.
6. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., *Б9*, 831, 1967.
7. А. И. Шатеншнейер, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1964.
8. L. S. Silbert, D. Swern, *Analyt. Chem.*, 30, 285, 1958.

УДК 541.64:539.107

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРАХ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТА И N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА

А. Ф. Николаев, Э. С. Шульгина, В. М. Бондаренко,
В. Г. Рупышев, А. М. Харькова

Полимеры, применяемые в медицине, должны, как правило, обладать узким МВР, строго определенной величиной среднего молекулярного веса и незначительной композиционной неоднородностью. Отклонение от указанных требований часто приводит к полной или частичной потере физиологических свойств.

Цель настоящей работы — исследование неизвестных еще в литературе молекулярных параметров сополимера винилацетата (ВА) и N-винилсукидинимида (ВСИ), являющегося исходным продуктом для получения полимерных солей антибиотика — олеандомицина [1].

Экспериментальная часть

Исходные продукты для синтеза сополимеров – ВА и ВСИ и перекись бензоила (ПБ) очищали в соответствии с ранее приведенными методиками [2]. Сополимеризацию проводили по методике [3] двумя путями: «компенсационным синтезом», т. е. непрерывным дозированием более реакционноспособного компонента ВСИ (образец К) и при одновременной загрузке всех компонентов (образец С). Соотношение компонентов подбирали таким, чтобы сополимер содержал 23–25 мол. % ВСИ.

Таблица 1

**Средний состав α и характеристические вязкости $[\eta]$ фракций сополимеров
ВА и ВСИ**

Образец	Конечная фракция, №	I		II		III	
		α	$[\eta]$	α	$[\eta]$	α	$[\eta]$
К	1	0,24	0,49	0,21	0,23	0,14	0,10
	2	0,26	0,38	0,21	0,22	0,17	0,09
	3	0,25	0,36	0,21	0,22	0,17	0,08
	4	0,23	0,28	0,22	0,185	0,17	0,06
С	1	0,39	0,30	0,27	0,22	0,13	0,14
	2	0,42	0,25	0,32	0,20	0,08	0,13
	3	0,53	0,24	0,40	0,19	0,08	0,12
	4	0,50	0,23	0,46	0,16	0,07	0,10

Примечание. Римские цифры — индекс промежуточной фракции. Для образца К $\sigma^2 \cdot 10^3 = 1,1$; для С — 27,4.

Таблица 2

**Результаты измерений молекулярных характеристик фракций ВА и ВСИ
(Среднее содержание звеньев ВСИ-23 ± 1 мол. %)**

Фракция	[η] dL/g , 20°		$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	K'
	C_6H_6	МЭК				
II-2	0,22	0,18	2,00	1,65	1,21	0,88
II-1	0,23	0,20	2,10	1,66	1,26	0,70
I-4	0,28	0,22	2,70	2,05	1,32	0,65
I-3	0,36	0,29	3,45	--	--	0,70
I-2	0,38	0,30	3,70	--	--	0,70
I-1	0,49	0,31	3,80	--	--	0,70
7	0,76	0,64	7,40	--	--	0,33

Фракционирование сополимеров ВА – ВСИ проводили при 20° в двух разделяющих системах осадитель – растворитель, выбор которых осуществляли, руководствуясь рекомендациями работы [4]. Сополимеры делили сначала на три промежуточные широкие фракции в системе петролейный эфир – дихлорэтан, затем каждую начальную фракцию делили на четыре конечные в системе вода – диоксан.

Химический состав фракций и нефракционированных образцов оценивали по мольной доле α звеньев ВСИ, определяемой по результатам элементного анализа на содержание азота по микрометоду Дюма.

Характеристические вязкости фракций определяли в бензоле и метилэтилкетоне (МЭК) при 20° в вискосизметре Уббелоде. Время истечения растворителей превышало 100 сек.

Молекулярные веса ряда фракций сополимера определяли методом светорассеяния и парофазной осмометрии. Светорассеяние измеряли под углами 45, 90 и 135° в МЭК на визуальном нефелометре при длине волны падающего света 5461 Å при 20°. МЭК предварительно сушили, перегоняли и обессыхивали через стеклянный фильтр 4. Инкремент показателя преломления растворов в МЭК определяли с помощью рефрактометра ИРФ-23. Он составлял величину 0,062.

Измерение \bar{M}_n нескольких выборочных фракций проводили на осмометре фирмы Перкин – Эльмер, в качестве растворителя использовали бензол.

Результаты и их обсуждение

При сополимеризации ВА (M_1) с (M_2) ВСИ мономеры резко отличаются своими активностями ($r_1=0,17$, $r_2=5,6$), что приводит к обогащению макромолекул сополимера звеньями ВСИ и неравномерному распределению их в цепях, обусловливая дисперсию по составу.

Однако даже при явном различии в относительных активностях мономеров, используя приемы компенсационной сополимеризации, можно получать химически однородные продукты. О том, насколько эффективен этот

метод для получения однородного сополимера ВА – ВСИ, можно судить, сопоставляя результаты препаративного фракционирования (табл. 1) об-

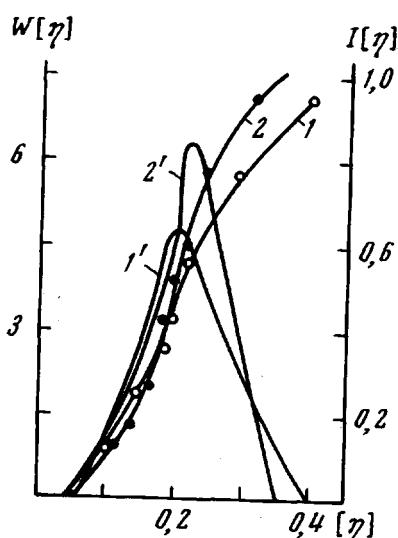


Рис. 1

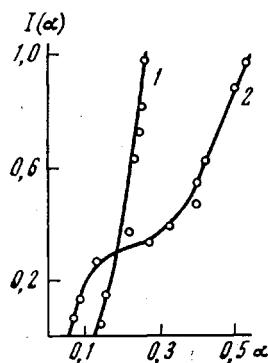


Рис. 2

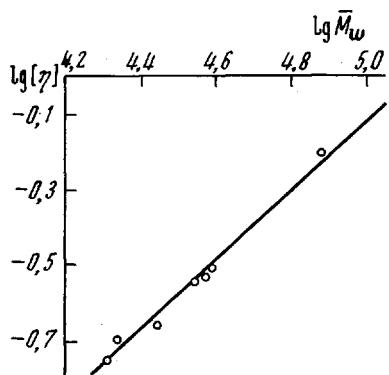


Рис. 3

Рис. 1. Интегральные $I_{[\eta]}$ (1, 2) и дифференциальные $W_{[\eta]}$ (1', 2') кривые распределения по характеристической вязкости сополимеров ВА – ВСИ для образцов К (1, 1') и С (2, 2')

Рис. 2. Интегральные кривые распределения по составу сополимеров ВА – ВСИ для образцов К (1) и С (2)

Рис. 3. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w для фракций сополимера ВА – ВСИ в МЭК

разцов К и С, имеющих близкие средние исходные характеристики: $\alpha=0,21$ и $0,28$ и $[\eta]=0,21$ и $0,20$ дл/г соответственно.

Закономерное изменение величин $[\eta]$ от фракции к фракции, наблюдаемое у обоих образцов, свидетельствует о правильном выборе для фракционирования пар осадитель – растворитель, а хороший суммарный выход регенерированных продуктов свидетельствует об их эффективности.

Регенерация в результате фракционирования 93 и 97%; $[\eta]=\sum_i w_i [\eta]_i = 0,20$ и $0,19$ для образцов К и С соответственно. Дисперсия по составу $\delta^2=(\bar{\alpha}^2)-(\bar{\alpha})^2$.

Монотонное изменение $[\eta]$ от фракции к фракции позволяет также общепринятыми способами [5] построить графики весового распределения образцов ВА – ВСИ по $[\eta]$ (рис. 1). Согласно виду кривых, мо-

лекулярная неоднородность сополимеров ВА — ВСИ мало зависит от способа их синтеза. Оба образца характеризуются сравнительно узким унимодальным МВР.

В отличие от неоднородности по массам молекул, неоднородность по составу сополимеров ВА — ВСИ в значительной мере определяется способом их получения. О последней судили количественно, рассчитывая величину дисперсии распределения по составу σ^2 .

Дисперсия по составу (табл. 1) образца С, в ~30 раз превышающая композиционную неоднородность образца К, в графическом представлении имеет существенно большую абсолютную ширину распределения (рис. 2).

Для установления констант в уравнении Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ на фракциях композиционно-однородного образца К измеряли M_w методом светорассеяния в МЭК.

Раствор сополимера в МЭК обладает большим (0,06—0,22) в сравнении с другими растворителями инкрементом показателя преломления.

На основании расчетов по логарифмической зависимости $M = f([\eta])$ для сополимера ВА — ВСИ найдено соотношение (рис. 3)

$$[\eta] = 4,65 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}^{0.84}$$

Сопоставляя значения K' (табл. 2) с большой величиной углового коэффициента a (рис. 3) для сополимеров ВА — ВСИ невысокого молекулярного веса, можно считать, что в растворе МЭК макромолекулы представляют собой асимметричные образования со слабым гидродинамическим взаимодействием. Их возникновению способствует дифильная природа сопономеров, объемный эффект звеньев ВСИ и небольшая длина практически неразветвленной ($K' \approx \text{const}$) по ацетильной группе ВА макромолекулярной цепи [6].

Уменьшение K' с увеличением $[\eta]$ и \bar{M}_w высокомолекулярной фракции (табл. 2, фракция 7) при том же химическом составе связано, вероятно, с разветвленностью молекулярной цепи [7]. В результате этого эффект полярных звеньев ВСИ в создании конформации цепи уменьшается, и цепь, не меняя формы асимметрического образования, будет лучше сольватироваться МЭК.

Коэффициенты полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n , рассчитанные из прямого определения молекулярных весов (табл. 2), указывают на сравнительно небольшую полидисперсность фракций. Применение бензола в осмотических измерениях, а не МЭК, по-видимому, не внесет существенной ошибки в определение коэффициента полидисперсности, так как $[\eta]$ фракций, измеренные в обоих растворителях, мало отличаются. Вместе с тем бензол в большей степени, чем другие растворители, обеспечивает в данном методе большую точность и надежность измерений.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
2 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Н. А. Жукова, М. Г. Проскурякова, Авт. свид. 278113, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 25.
2. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, П. С. Мишилевская, Высокомолек. соед., 6, 287, 1964.
3. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Н. А. Жукова, Ж. прикл. химии, 43, 1339, 1970.
4. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, В. Я. Штерн, Нефтехимия, 3, 343, 1963.
5. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
6. M. Matsumoto, M. Maeda, J. Polymer Sci., 17, 438, 1955.
7. В. М. Цветков, В. Е. Эскин, С. Л. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, гл. 2.