

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XX

1978

№ 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547(39+315)

**О РЕГУЛИРОВАНИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ НЕКОТОРЫМИ ПОЛИЕНАМИ**

*Рафиков С.Р., Воробьев А.И., Подгородецкая В.А.,
Лысикова О.И., Леплянин Г.В., Кривоногова И.И.*

При установлении закономерностей свободнорадикальной полимеризации считали [1, 2], что состав сополимеров определяется относительными реакционными способностями сомономеров и не зависит от характеристик реакционной среды. Однако сравнительно недавно было показано [3–5], что природа растворителя оказывает существенное влияние на кинетику сополимеризации особенно полярных мономеров, а также на состав образующихся сополимеров. Причины такого влияния заключаются в образовании комплексов мономер — растворитель, имеющих отличные от незакомплексованных мономеров реакционные способности.

В некоторых случаях наблюдаются изменения в составе сополимеров при введении в систему небольших количеств (10^{-1} — 10^{-3} моль/л) регулирующих добавок: конденсированных ароматических углеводородов, фенолов, нафтоллов [6–8], ангидридов кислот [9]. В этих случаях вследствие весьма существенной разницы в концентрациях добавки и сомономера, отличающихся на несколько порядков, объяснить изменение состава сополимеров изменением реакционной способности сомономеров вряд ли возможно; более вероятно полагать, что при введении добавки изменяется активность реакционного центра по отношению к какому-либо сомономеру, например, вследствие комплексообразования свободного радикала, ведущего цепь, с молекулами добавки.

Существование комплексов свободных радикалов доказано вполне надежно [10]. Поэтому механизм регулирующего действия добавки, включающий образование комплексов растущий радикал — добавка, хотя и нуждается в прямой экспериментальной проверке, тем не менее представляется достаточно достоверным.

Имеются системы, в которых введение регулирующей добавки приводит к двух — четырехкратному изменению содержания в сополимерах одного из сомономеров. Так, мы наблюдали такие изменения при радикальной сополимеризации метилметакрилата (ММА) с метакриловой (МАК) или акриловой кислотой (АК) в присутствии 3-метилгентатриена-1,4,6 (МГПТ) или октатриена-1,3,6 (ОКТ).

Таблица 1
Сополимеризация АК с MMA в
присутствии МГПТ при 50°,
[ДАК] = $2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л

АК	ММА	Состав исходной смеси, мол.%	Состав сополимера, мол. %	
			Концентрация МГПТ, $\text{с} \cdot 10^3$, моль/л	АК
25,6	74,4	0,9	20,6	79,4
		4,5	11,0	89,0
		8,9	4,6	95,4
48,5	51,5	0,9	30,0	70,0
		4,5	28,2	72,8
		8,9	19,7	80,3
51,3	48,7	0,9	40,5	59,5
		4,5	37,2	62,8
		8,9	35,6	64,6

МГПТ и ОКТ синтезировали по методикам [11, 12] и очищали двукратной перегонкой.

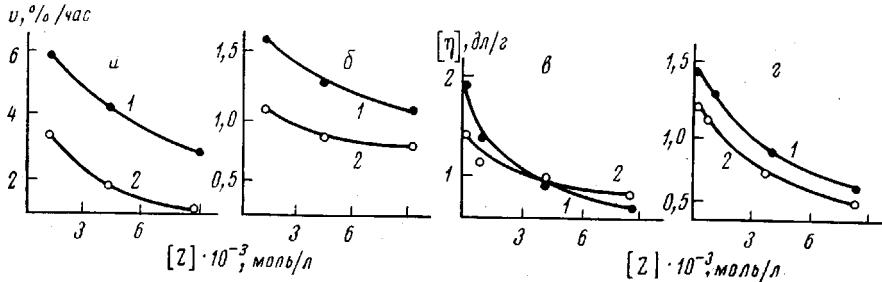
В работе использовали свежеотобранные фракции: МГПТ — т. кип. 114–116°, n_D^{20} 1,462, d_4^{20} 0,755 и ОКТ — т. кип. 129°, n_D^{20} 1,4743, d_4^{20} 0,758. Чистоту мономеров контролировали хроматографически.

ММА и стирол очищали по обычным методикам, сушили и перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракции со следующими характеристиками: MMA — т. кип. 46°/100 tor, n_D^{20} 1,4130; стирол — т. кип. 42°/15 tor, n_D^{20} 1,5465.

МАК очищали двойной вакуумной перегонкой, для полимеризации использовали фракцию с т.кпп. 44,5°/2 tor, n_D^{20} 1,4315, d_4^{20} 1,015.

АК очищали аналогично; использовали фракцию с т. кип. 40°/22 tor, n_D^{20} 1,4224, d_4^{20} 1,051.

ДАК многократно перекристаллизовывали из метилового спирта и сушили в вакууме до постоянного веса, т. пл. 102°.



Зависимость начальной скорости сополимеризации (*a*, *b*) и характеристической вязкости сополимеров (*c*, *d*) от концентрации МГПТ $[Z]$ в исходной смеси; $[ДАК] = 2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 50°:

a, *c* — система МАК — стирол; 1 — $[МАК] : [стирол] = 0,4 : 0,6$; 2 — $[МАК] : [стирол] = 0,2 : 0,8$;
b, *d* — система MMA — [стирол]: 1 — $[MMA] : [стирол] = 0,78 : 0,22$; 2 — $[MMA] : [стирол] = 0,4 : 0,6$

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом. Для оценки коэффициента контракции K при сополимеризации применяли принцип аддитивности, используя известные значения K сомономеров. Сополимеры очищали трехкратным пересаждением из диоксана в петролейный эфир и сушили в вакууме при 30–40° до постоянного веса. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа. Вязкость растворов полимеров определяли в видоизмененном вискозиметре Уббеледе при 25°.

Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

Из приведенных данных видно, что введение триенов в исходную смесь при любых ее составах приводит к существенному изменению состава сополимеров и тем большему, чем больше концентрация триена.

Нами исследовано также влияние МГПТ и ОКТ на сополимеризацию систем MMA — стирол и МАК — стирол. При сополимеризации этих систем оказалось, что указанные выше триены влияния на состав сополи-

Таблица 2

Сополимеризация МАК с MMA в присутствии МГПТ (I) или ОКТ (II) при 50°, $[ДАК] = 2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Добавка	Состав исходной смеси, мол. %		Концентрация триена $\times 10^4$, моль/л	Состав сополимера, мол. %		Добавка	Состав исходной смеси, мол. %		Концентрация триена $\times 10^4$, моль/л	Состав сополимера, мол. %	
	МАК	MMA		МАК	MMA		МАК	MMA		МАК	MMA
I	22,3	77,7	0,9	42,5	57,5	II	40,0	60,0	4,5	69,9	30,1
			4,2	37,0	63,0				9,0	67,3	32,7
			8,3	20,0	80,0				18,0	29,5	70,5
	30,0	70,0	0,9	57,0	43,0		50,0	50,0	4,5	81,0	19,0
			4,0	43,0	57,0				9,0	68,7	31,3
			8,2	24,0	76,0				18,0	20,6	79,4
II	43,6	56,4	0,9	75,4	24,6		60,0	40,0	4,5	92,1	7,9
			4,2	68,8	31,2				9,0	80,3	19,7
			8,4	56,3	43,7				18,0	47,8	52,2

меров не оказывают; замедляя скорость сополимеризации и снижая ее степень (рисунок), триены в этих случаях выступают в роли обычных ингибиторов. При этом вследствие того, что кинетика сополимеризации в их присутствии не сопровождается гель-эффектом, они могут быть использованы для проведения сополимеризации с заданной скоростью.

Механизм регулирующего действия триенов, как нам представляется, определяется комплексообразованием растущего радикала с молекулой триена, в результате чего уменьшается его реакционная способность по отношению к МАК, что приводит к обогащению сополимеров звенями MMA.

Таким образом, вводя в систему MMA — МАК определенное количество ОКТ и МГПТ, можно получать сополимеры желаемого состава.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
3. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
4. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Там же, стр. 1324.
5. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Н. Н. Славницкая, Н. Л. Хватова, В. Н. Кашаева, Там же, стр. 1414.
6. Е. М. Шайхутдинов, Б. А. Жубанов, С. Х. Хусаинова, Высокомолек. соед., B15, 869, 1973.
7. С. Х. Хусаинова, Кандидатская диссертация, Алма-Ата, Каз. ГУ им. С. М. Кирова, 1974.
8. Е. М. Шайхутдинов, Р. Г. Каржаубаева, О. Ш. Курманалиев, Э. С. Нуриеева, С. Х. Хусаинова, Тезисы XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, 1975.
9. K. Hayashi, P. A. Marchese, S. Munari, S. Russo, Chimica e industria, 56, 675, 1974.
10. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение, «Химия», 1973.
11. Г. А. Толстиков, В. П. Юрьев, И. М. Салимгареева, С. Р. Рафиков, Авт. свид. 374263, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 15.
12. P. Heimbach, Angew. Chemie, 22, 967, 1968.

УДК 541.64:547 (39+745)

СТАБИЛЬНОСТЬ ЛАКТАМНЫХ ЦИКЛОВ В СОПОЛИМЕРАХ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Донецкий И. А., Цидвинцева Г. Н., Макаров Г. В.,
Федотова О. Я.

В последние годы сополимерам винилгетероциклических соединений, в частности N-винилпирролидону (ВП) с виниловыми мономерами, уделяется все большее внимание. Вовлечение ВП в реакцию сополимеризации позволяет получать сополимеры с новыми практическими ценными свойствами. В настоящей работе были проведены исследования по гидролизу сополимеров ВП и метилметакрилата (ММА) в щелочной и кислой средах с целью получения сополимеров с заданным содержанием карбоксильных групп. Присутствие последних дает возможность расширить диапазон использования сополимеров с направленными биологическими свойствами. Ранее Сметсом и Франком был изучен механизм раскрытия лактамного цикла в поливинилпирролидоне (ПВП) [1, 2]. Ими показано, что при средних значениях pH превалирует лактамная форма, а выше и ниже определенных критических значений pH увеличивается содержание в растворе звеньев соответствующей аминокислоты. Сметс и Коникс,