

В работе [1] нами было показано, что процесс накопления концевых  $\text{NH}_2$ -групп при гидролизе поликапроамидных пленок описывается эффективной константой скорости, определяемой выражением (3).

Поскольку пленка и блок различаются только размерами (доступность у них одинаковая и составляет при  $86^\circ \sim 80\%$ ), то скорость гидролиза блока должна описываться с учетом диффузионных явлений такой же  $k_{\text{эфф}}$ .

Систему уравнений (8) решали численно на ЭВМ БЭСМ-6. Учитывая тот факт, что параметры  $k_1$  и  $K_p$  связаны соотношением (3), при решении варьировали только величины  $K_p$  и  $k_2$ . Напомним, что экспериментально мы не можем определить величины  $k_1$ ,  $k_2$  и  $K_p$ , поэтому любой набор констант  $k_1$  и  $K_p$ , удовлетворяющий соотношению (3), может описывать процесс ( $k_{\text{эфф}}$ , полученное из гидролиза в кинетическом режиме, считается заданным). Значение  $k_2$  нужно выбирать таким, чтобы в любом сечении полимера кислота вначале связывалась с концевыми  $\text{NH}_2$ -группами и только потом вступала в комплекс (AB). Это соображение вытекает из того факта, что основность концевых  $\text{NH}_2$ -групп на несколько порядков пре- восходит основность амидных групп.

Таким образом, хотя численное моделирование не позволяет найти истинных значений констант  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $K_p$ , использование экспериментально найденных величин  $\bar{D}_c$  и  $\bar{D}_b$  позволило хорошо описать процесс деструкции блочного поликапроамида в диффузионно-кинетическом режиме. На рис. 4 представлены экспериментальные и расчетные кривые изменения среднечисленности молекулярной массы во времени для различных расстояний от поверхности блока.

В заключение отметим, что предложенная кинетическая схема процесса гидролиза поликапроамида под действием растворов позволяет хорошо описывать различные режимы протекания реакции в пленках и блоках — кинетический, нестационарный (переменные граничные условия) и диффузионно-кинетический.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Разумовский, В. Х. Родригес, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A21, 1732, 1979.
2. G. K. Saunders, J. Polymer Sci., 57, 131, 1961.
3. K. Hoshino, M. Watanabe, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4816, 1951.
4. Л. П. Разумовский, В. Х. Родригес, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A19, 1357, 1977.
5. Л. П. Разумовский, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A21, 1671, 1979.

УДК 541.64:542.952

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И АЛЛИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П.,  
Козлов А. А.

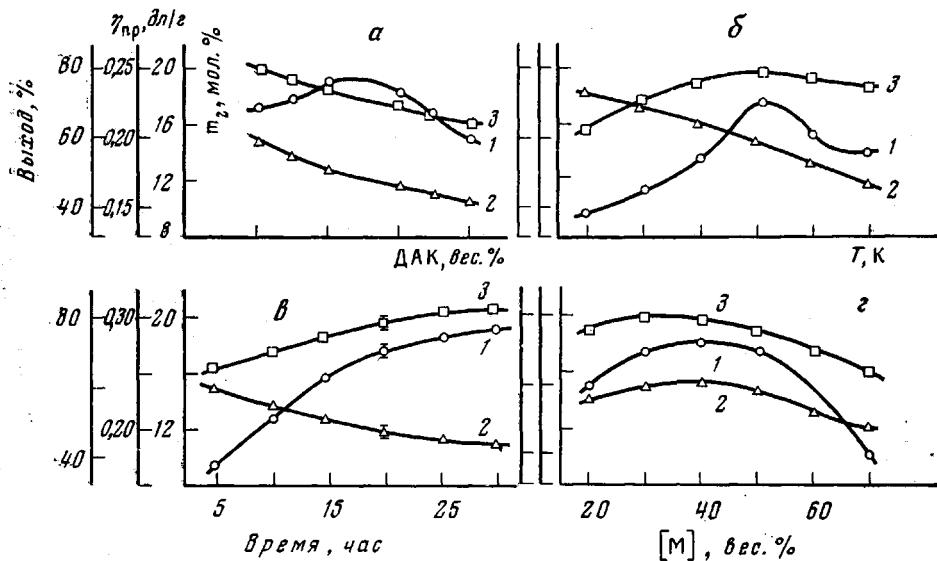
Ранее были синтезированы некоторые сополимеры N-винилпирролидона и аллильных мономеров, содержащих ряд функциональных групп: эпоксидную, изотиоцианатную, активированную хлорметильную и аминную, альдегидную и фенольную [1]. В настоящей работе исследованы некоторые закономерности образования этих сополимеров.

Аллилизотиоцианат и аллилглицидиловый эфир очищали по стандартным методикам; их константы соответствовали литературным. 1-Аллилокси-3-хлорпропанон-2, *n*-аллилоксиалинил, *n*-аллилоксибензальдегид получали по методикам работ [2–4] соответственно. Исходные мономеры и растворители очищали перегонкой в вакууме, их чистоту контролировали методом ГЖХ. Количество примесей после очистки не превышало 0,1 %. Сополимеры получали ампульным методом в диоксане в присутствии азодизобутиронитрила. Полимеры выделяли осаждением в серный эфир и очищали экстракцией последним.

Состав определяли элементным анализом для сополимеров с аллилизотиоцианатом (I), аллилглицидиловым эфиром (II), 1-аллилокси-3-хлорпропаноном-2 (III), *n*-аллилоксибензальдегидом (V) и моноаллиловым эфиром гидрохинона (VI) и функциональным анализом для сополимеров с аллилизотиоцианатом, аллилглицидиловым эфиром *n*-аллилоксиалинилом (IV) и *n*-аллилоксибензальдегидом.

Содержание аминных групп определяли по Верлею [5], изотиоцианатных – взаимодействием со вторичными аминами и последующим оттитровыванием непрореагировавшего амина [6], эпоксидных – по методу Николетта – Поултера [7] и альдегидных – методом оксимирования [8]. Приведенную вязкость сополимеров определяли в ДМФ при 25° (0,5 дЛ/г).

Процесс сополимеризации N-винилпирролидона с участием аллильных мономеров имеет специфические особенности, обусловленные в значительной мере склонностью аллильных мономеров к автоингибираванию, которое определяется деструктивными реакциями передачи цепи на мономер, так называемой деградационной передачей цепи [9], когда в отличие от эффективной передачи, при которой могут зарождаться новые полимерные цепи, кинетическая цепь обрывается.



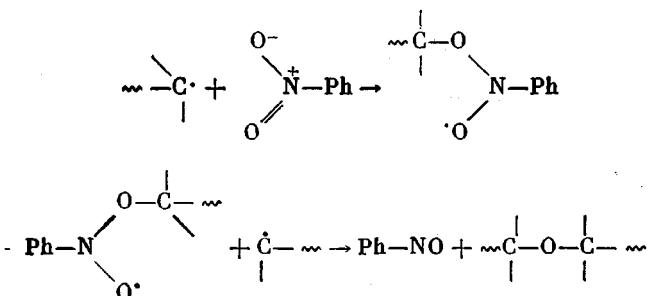
Зависимость выхода (1), приведенной вязкости (2) и состава сополимера (3) N-винилпирролидона и *n*-аллилоксибензальдегида  $m_2$  от концентрации инициатора (а), температуры (б), продолжительности сополимеризации (в) и от концентрации мономеров [М] (г)

Количество аллильного мономера в исходной смеси 20 мол.%, сополимеризация в диоксане, время реакции 20 час (а, б, г), температура 353 К (а, в, г), количество инициатора 0,5 вес.%, (б, в, г), концентрация мономеров в диоксане 40 вес.%(а, б, в)

Было найдено, что при изменении содержания аллильного мономера в исходной смеси от 5 до 30 мол. % характеристическая вязкость уменьшается с ростом мольной доли аллильного мономера. Это, видимо, обусловлено обрывом цепи за счет отрыва подвижного атома водорода в  $\alpha$ -положении к аллильной связи и образованием резонансно-стабильного радикала, неспособного инициировать сополимеризацию.

С другой стороны, уменьшение характеристической вязкости, а следовательно, и молекулярной массы, определяется не только автоингиби-

ванием с участием аллильной связи, но и характером заместителя при этой связи. Известно, что системы кратных связей (например, в группе  $N=C=S$ ) являются довольно сильными передатчиками цепи, что и обуславливает наиболее низкое значение  $[\eta]$  сополимера, содержащего эти группы. В случае фенолов стадией, определяющей скорость реакции передачи цепи, является отрыв гидроксильного водорода. Галогеналкилы выступают как достаточно сильные передатчики цепи [10], причем в случае хлорпроизводных наибольшей подвижностью обладает атом водорода [11]. Реакция передачи цепи с участием ароматического амина идет, очевидно, за счет отщепления аминного водорода и последующего диспропорционирования ароматического и аминного радикалов. Нами был синтезирован также *n*-аллилоксинитробензол (VII) по методике, аналогичной работе [4]; однако получить его сополимер с N-винилпирролидоном при варьировании условий полимеризации не удалось. Это, по-видимому, связано с крайне высокой ингибирующей способностью ароматических нитроединений, механизм которой по Бартлетту и Хаммонду [12] определяется следующей схемой:



Ниже приведены значения характеристической вязкости сополимеров при 20%-ном содержании в мономерной смеси аллильного мономера.

Мономер [η], дл/г	I	II	III	IV	V	VI
	0,028	0,068	0,040	0,050	0,240	0,034

На основании полученных данных исследованные аллильные мономеры по их способности к передаче цепи в зависимости от характера заместителя при аллильной связи можно расположить следующим образом:



Уменьшение выхода сополимеров происходит за счет деструктивной передачи цепи и образования вследствие этого большего числа олигомерных продуктов. Были исследованы зависимости выхода, вязкости и состава от условий проведения реакции для всех синтезированных сополимеров и для двух составов мономерной смеси — 10 и 20 мол. % аллильного мономера.

В качестве примера рассмотрен сополимер, полученный с использованием 20 мол. % *n*-аллилоксибензальдегида. Зависимости, полученные для других сополимеров, носили аналогичный характер.

Как видно из рисунка, *a*, проведение реакции при сравнительно невысоких концентрациях инициатора дает сополимеры с несколько меньшим выходом и содержанием аллильного мономера в сополимере. Это обуславливается невысоким количеством свободных радикалов в системе, которое к тому же уменьшается за счет обрыва цепи при автоингибиции аллильным мономером. При дальнейшем увеличении концентрации инициатора на стадии инициирования возникает значительно большее число свободных радикалов, что приводит к увеличению выхода сополимеров и относительному обогащению их аллильным мономером при относительно небольшом понижении их вязкости вследствие образования олигомерных

продуктов. Дальнейшее увеличение концентрации инициатора (1—1,5 вес.%) не приводит к заметному повышению выхода и содержания аллильных звеньев при довольно значительном падении приведенной вязкости.

С повышением температуры реакции происходит ускорение процессов инициирования и образования радикалов обоего вида, и в результате этого увеличивается скорость реакций инициирования и роста цепи; получаются сополимеры с достаточно высокими выходами и содержанием в них звеньев аллильного мономера (рисунок, б). Продукты реакции имеют при этом молекулярную массу, близкую к максимально возможной в данных условиях.

При повышении температуры (выше 80—90°) содержание свободных радикалов в системе продолжает увеличиваться, что приводит к образованию большого числа реакционных центров, из которых происходит образование цепей малой длины, а также увеличивается вероятность обрыва цепи после присоединения небольшого количества аллильного мономера. Кроме того, при высоких температурах возрастают скорости реакций передачи цепи на растворитель и аллильный мономер. Все это приводит к увеличению количества олигомерных продуктов и, следовательно, к понижению выхода сополимеров, содержания в них звеньев аллильного мономера и приведенной вязкости.

При увеличении времени реакции наблюдается увеличение выхода и небольшое обогащение сополимера звеньями аллильного мономера, а после 15—20 час выход и состав сополимера остаются практически постоянными (рисунок, в).

Изучение влияния суммарной концентрации мономеров в растворителе на процесс сополимеризации (рисунок, г) показало, что при концентрациях 30—40 вес. % наблюдается значительное падение выхода, вязкости и содержания аллильного мономера в сополимере, что обусловлено, очевидно, преобладанием обрыва цепи на растворитель над реакцией роста цепи. При возрастании концентрации мономеров в растворителе до 30—40 вес. % наблюдалось увеличение мольной доли аллилсодержащего мономера в сополимере и выхода последнего, а также увеличение молекулярной массы. Дальнейшее увеличение концентрации мономеров в растворителе ведет к уменьшению этих параметров, вероятно, за счет увеличения вязкости системы.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
25 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, М. И. Штильман, Т. П. Залукаев, Высокомолек. соед., **B21**, 912, 1979.
2. М. И. Штильман, Т. П. Залукаева, ВИНТИ, Деп. № 831-79, 1979.
3. W. H. White, D. Gwin, R. Schlitt, C. Girerd, W. Fife, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 3271, 1958.
4. H. L. Goering, R. R. Jacobson, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 13, 3278.
5. М. Губен-Вейль, Методы органической химии, «Химия», 1967.
6. H. Stagg, Analyst, **71**, 557, 1946.
7. B. H. Nicolett, T. C. Poulter, J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1186, 1930.
8. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967, стр. 159.
9. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 212.
10. M. Godsay, G. Harpell, G. Russell, J. Polymer. Sci., **57**, 641, 1962.
11. А. Н. Несмиянов, Т. А. Карапетян, Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР, **109**, 791, 1956.
12. P. Bartlett, J. Hammond, J. Polymer. Sci., **6**, 617, 1951.