

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА С 2-ОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Лавров Н. А., Бондаренко В. М., Николаев А. Ф.,  
Саутин С. Н.*

Среди новых полимерных соединений, обладающих цennыми свойствами, можно выделить сополимеры N-винилсукцинимида (ВСИ) с 2-оксиэтилметакрилатом (ОЭМА), пригодные для изготовления гидрофильных пленок, покрытий, пролонгаторов лекарственных препаратов и других материалов [1, 2].

Ранее нами были опубликованы данные о сополимеризации ВСИ с ОЭМА в бензоле [3–5], однако в данном растворителе процесс протекал гетерофазно, что осложняло изучение кинетики сополимеризации. В данной работе рассмотрены особенности гомофазной сополимеризации ВСИ с ОЭМА в ДМСО, что дает возможность сделать более строгие выводы об активности ВСИ и ОЭМА в реакции бинарной сополимеризации и представляет теоретический интерес, так как, во-первых, реакционная способность ОЭМА в реакциях полимеризации и сополимеризации изучена недостаточно [6], а, во-вторых, в литературе редко публикуются данные по сопоставлению кинетики гомофазной и гетерофазной сополимеризации [7].

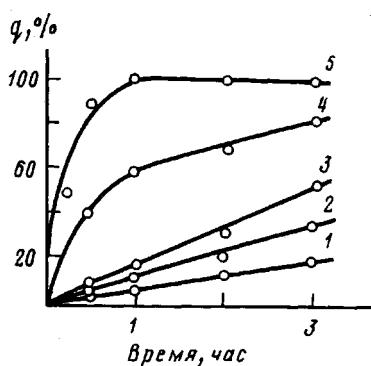


Рис. 1. Зависимость конверсии  $q$  мономеров от продолжительности сополимеризации в ДМСО ( $[M]_0 = 0,70$ ,  $[ДАК] = 0,0165$  моль/л,  $60^\circ$ )

Соотношение ВСИ : ОЭМА в исходной смеси, мол. доли: 1 — 0,75 : 0,25; 2 — 0,50 : 0,50; 3 — 0,25 : 0,75; 4 — гомополимеризация ОЭМА; 5 — гомополимеризация ВСИ

с последующей промывкой осадка диэтиловым эфиrom и сушкой в вакууме при  $20^\circ$ . Состав сополимеров определяли по содержанию звеньев ВСИ [3].

Ранее нами было показано [3], что ОЭМА в сополимеризации в растворе бензола обладает значительно большей активностью, чем ВСИ. Это наблюдалось и при сополимеризации в ДМСО: возрастила брутто-скорость сополимеризации при увеличении концентрации ОЭМА в мономерной смеси (рис. 1), на начальных стадиях процесса сополимеры сильно обогащены звеньями ОЭМА по сравнению с составом исходной мономерной смеси. По мере протекания реакции это различие в составах мономерной смеси и сополимера уменьшалось (рис. 2), что характерно для сополимеризации мономеров, сильно различающихся по активности. Сополимеризация в ДМСО протекает медленнее, чем в бензоле. Причиной этого, видимо, является окклюзия макрорадикалов при гетерофазной сополимеризации, приводящая к существенному понижению скорости реакций обрыва цепи и вызывающая повышение брутто-скорости сополимеризации в бензоле.

Как известно, расчетные значения констант сополимеризации могут зависеть от условий проведения эксперимента, а также от метода расчета

Мономеры ВСИ и ОЭМА и инициатор ДАК очищали по методике работы [3].

ДМСО сушили над твердой гидроокисью натрия и при перегонке в вакууме отбирали фракцию с т. кип.  $88\text{--}92^\circ$  в давлении 3300 Па.

Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах в атмосфере аргона при  $60^\circ$ . Использовали растворы мономеров в ДМСО с концентрацией 0,70 моль/л, концентрация ДАК — 0,0165 моль/л. Сополимеры выделяли осаждением в смесь диэтилового эфира с ацетоном (1 : 1)

[8]. Поэтому значения констант сополимеризации с учетом влияния концевого звена определяли тремя независимыми методами: Файнемана и Росса (I), Езриелева, Брохиной и Роскина (II) и Тидвелла и Мортимера (III) (таблица). Полученные данные аналогичны, т. е. в данном случае на значения констант метод расчета оказывает незначительное влияние. Расчеты показали, что константа скорости взаимодействия макрорадикала ОЭМА с мономером ОЭМА более чем в 100 раз превышает константу скорости взаимодействия макрорадикала ВСИ с мономером ВСИ. Проведенный на ЭВМ расчет вероятности образования структур в цепях сополимеров показал, что ввиду значительно большей активности ОЭМА микро-

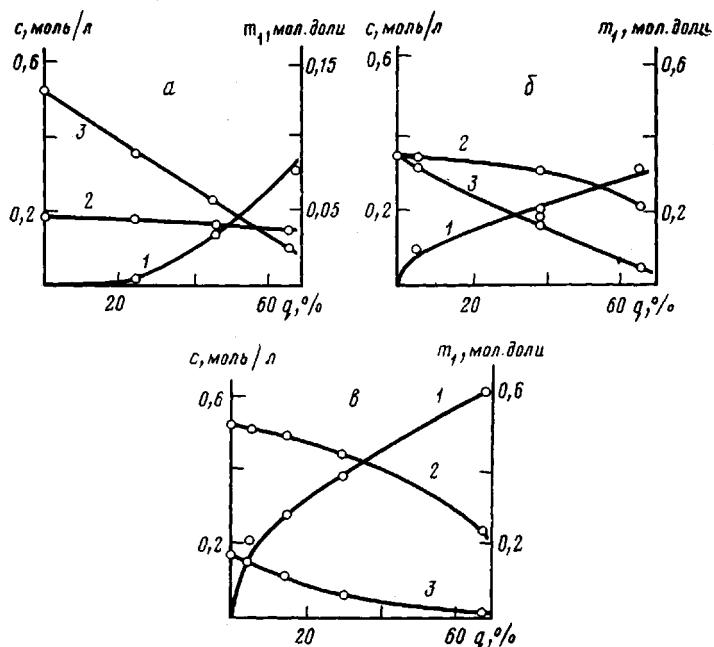


Рис. 2. Зависимость состава сополимеров ВСИ ( $M_1$ ) – ОЭМА (1) и концентрации ВСИ (2) и ОЭМА (3) в реакционной смеси от конверсии мономеров в ДМСО ( $[M]_0=0,70$ ,  $[ДАК]=0,0165$  моль/л,  $60^\circ$ )

Соотношение ВСИ : ОЭМА в исходной смеси, мол. доли: а – 0,25 : 0,75; б – 0,50 : 0,50; в – 0,75 : 0,25

структуре сополимеров очень сильно зависит от состава мономерной смеси. Как и при сополимеризации в бензоле, вероятность образования сополимеров с чередованием звеньев появляется только при проведении сополимеризации смесей мономеров, содержащих более 0,7–0,8 мол. долей ВСИ.

В связи с тем что при использовании мономеров, содержащих объемные заместители, можно ожидать влияния звеньев, удаленных от активного центра, на кинетику процессов присоединения мономеров к растущим макрорадикалам, были рассчитаны значения констант сополимеризации с учетом влияния предконцевого звена. Расчет проводили на ЭВМ по уравнению Мерца, Алфрея и Голдфингера с использованием модифицированного симплексного метода [5]. Полученные данные (таблица) свидетельствуют о том, что предконцевое звено оказывает незначительное влияние на активность макрорадикала ВСИ, в то время как активность макрорадикала ОЭМА определяется природой предконцевого звена: наличие в предконцевом звене ВСИ понижает скорость взаимодействия макрорадикала ОЭМА с мономером ОЭМА.

Сопоставив данные о кинетике реакций сополимеризации в ДМСО и бензоле, можно сделать вывод о том, что замена растворителя оказывает влияние на брутто-скорость процесса, но относительная активность мономеров при сополимеризации в гомофазных и гетерофазных условиях,

**Константы сополимеризации ВСИ ( $M_1$ ) с ОЭМА ( $M_2$ ) в ДМСО**

$r_1$	$r_2$	Метод расчета	$r_1'$	$r_1''$	$r_2'$	$r_2''$
с учетом влияния концевого звена			с учетом влияния предконцевого звена			
0,06	7,6	I	0,07	0,07	10,29	7,27
0,05	8,5	II	0,07	0,06	10,92	6,45
0,07	8,3	III	0,07	0,07	10,58	6,26

а также состав полученных сополимеров при этом изменяются незначительно. Полученные данные находятся в соответствии с выводами, сделанными в других работах по изучению гетерофазной сополимеризации [9, 10].

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
21 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Лавров, Кандидатская диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, 1978.
2. Л. И. Шальнова, В. М. Бондаренко, Н. А. Лавров, IV Всесоюзный научный симпозиум Синтетические полимеры медицинского назначения, Тезисы докладов, Дзержинск, 1979, стр. 24.
3. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Н. А. Лавров, С. Н. Саутин, Химия и химич. технол., 21, 732, 1978.
4. Н. А. Лавров, О. В. Чайкина, В. М. Бондаренко, ОНИИТЭХим, Деп. № 1633-78; РЖХим, 1978, 16C192ДЕП.
5. Н. А. Лавров, С. Н. Саутин, В. М. Бондаренко, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., 62I, 21, 1979.
6. Н. А. Лавров, В. М. Бондаренко, А. Ф. Николаев, ОНИИТЭХим, Деп. № 1259-77; РЖХим, 1977, 21C168ДЕП.
7. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 42, 827, 1973.
8. Н. А. Лавров, О. А. Остапюк, В. М. Бондаренко, А. Ф. Николаев, ОНИИТЭХим, Деп. № 1822-78; РЖХим, 1978, 19C186ДЕП.
9. Г. П. Гладышев, В. А. Полов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
10. Н. А. Лавров, А. Ф. Николаев, ОНИИТЭХим, Деп. № 2943-79; РЖХим, 1979, 19C113ДЕП.

УДК-541.64:532.77

#### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЦИКЛ — ЦЕПЬ В КОНЦЕНТРИРОВАННОМ РАСТВОРЕ ПОЛИ-1,3,6,9,12,15-ГЕКСАОКСАГЕПТАКАНА

*Халатур П. Г.*

Косвенным методом изучения конформационной структуры макромолекул в растворах и в аморфном состоянии является анализ констант равновесия процесса макроциклизации. Использование методов жидкостной и гель-проникающей хроматографии позволяет провести количественное определение равновесного содержания индивидуальных циклических олигомеров с различной степенью полимеризации, образующихся при