

7. Веттегрень В. И., Куксенко В. С., Фролов Д. И., Чмель А. Е. Механика полимеров, 1979, № 5, с. 771.
  8. Журков С. Н., Куксенко В. С., Фролов Д. И. Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 8, с. 2204.
  9. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
  10. Веттегрень В. И., Новак И. И., Чмель А. Е. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1909.
  11. Закревский В. А., Корсуков В. Е. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 955.
- Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
3.VI.1982

УДК 541.64:547.466

## ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА

*Спасская Р. И., Зильберман Е. Н.*

Модификацию ПВС осуществляют в основном реакцией этерификации его насыщенными и ненасыщенными кислотами, их ангидридами и хлорангидридами [1]. Привитые сополимеры на основе ПВС обычно получают цепной полимеризацией других мономеров в присутствии ПВС [2].

Цель работы — получение ранее не описанных привитых сополимеров на основе ПВС и  $\epsilon$ -капролактама путем сочетания полимераналогичной реакции исходного полимера со ступенчатым раскрытием гетероцикла.

В литературе описаны реакции одно- и двухатомных спиртов, только с незамещенными у азота амидами. Согласно работам [3, 4], по этой реакции образуются сложные эфиры и аммиак. Поэтому целесообразно изучить вначале реакцию ПВС с незамещенными амидами, а затем с N-замещенным циклическим амидом  $\epsilon$ -капролактамом.

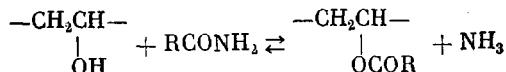
Использовали перекристаллизованные из этилацетата и высушенные над  $P_2O_5$  ацетамид, бензамид и валерамид.  $\epsilon$ -Капролактам дважды перекристаллизовывали из бензола. ПВС с характеристической вязкостью 0,6 дL/g (в воде) и эфирным числом 16 высушивали над  $P_2O_5$ . Ацетаты свинца (II), кадмия и марганца обезвоживали нагреванием в вакууме.

Взаимодействие ПВС с незамещенными амидами карбоновых кислот. Смесь ПВС, амида и указанной соли в мольном соотношении 1 : 3 : 0,01 нагревали при 180–200° и перемешивали. Продукты реакции (с ацет- и валериамидами) растворяли в *n*-бутаноле (100 мл на 1 ч ПВС) при нагревании, после охлаждения осаждали диэтиловым эфиром. В высушенных при 60° под вакуумом полимерах определяли содержание сложноэфирных групп. Из реакционных смесей, полученных нагреванием ПВС с бензамидом, вначале удаляли непрореагировавший бензамид экстракцией кипящим бензолом, затем полимер высушивали в вакууме и определяли содержание сложноэфирных групп.

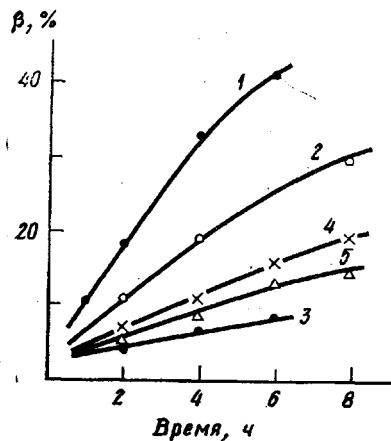
Взаимодействие ПВС с  $\epsilon$ -капролактамом. Смесь ПВС,  $\epsilon$ -капролактама и ацетата свинца в мольном соотношении 1 : 3 : (0,003–0,015) нагревали в запаянных ампулах при 170–190° и перемешивали. Продукты реакции обрабатывали кипящей водой, которая растворяла непрореагировавшие  $\epsilon$ -капролактам и часть полимерного продукта. Полимеры из водных растворов высаждали пятикратным количеством ацетона, а нерастворившуюся в воде фракцию пересаждали из ДМСО ацетоном (1 : 3). В воде оказывались растворимыми продукты неглубокого превращения ПВС с содержанием капропамидных звеньев в них до 15 мол. % (4% азота). Другой вариант обработки продуктов реакции (без разделения полимеров на фракции) заключался в растворении реакционной смеси в ДМСО (80 мл на 1 г) и высаждении ацетоном. В состав выделенных по обеим методикам продуктов реакции входил практически весь исходный ПВС. Так, за 5 ч нагревания при 190° 4,4 г ПВС в смеси с  $\epsilon$ -капролактамом и ацетатом свинца (1 : 3 : 0,015) было получено 7,9 г сополимера с содержанием азота 5,8% (состав 4,2 г ПВС и 3,7 г полiamида).

В полученных сополимерах определяли азот и основные группы обратным потенциометрическим титрованием (прибор pH-340) растворов в ДМСО 0,04 н. метанольными растворами  $HClO_4$  и KOH по методике [5]. ИК-спектры снимали на приборе «Spesord IR-75».

Ацет-, валер- и бензамиды реагируют с ПВС по известной схеме ацилирования спиртов амидами с выделением аммиака [3]

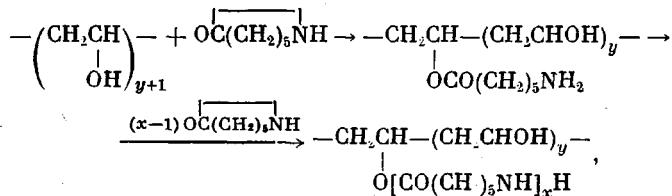


На рисунке представлены данные по ацилированию ПВС амидами. Установлено, что скорость реакций при проведении их в массе исходных веществ заметно увеличивается в присутствии добавок ацетатов свинца, марганца, кадмия. Поэтому в дальнейших опытах по модификации ПВС использовали ацетат свинца, обладающий наибольшей активностью в изучаемой реакции. Из рисунка следует, что в присутствии 1 мол. % ацетата свинца ПВС реагирует с амидами с достаточно высокой скоростью, достигая 40%-ной степени превращения за 6 ч. При этом активность амидов изменяется в том же порядке, как и при взаимодействии их с карбоновыми кислотами [6].



Зависимость степени превращения ПВС  $\beta$  от времени при взаимодействии с ацет- (1, 3), бенз- (4) и валерамидом (5) при мольном соотношении 1:3 и температуре 200 (1, 4, 5) и 180° (2, 3) в присутствии 1 мол. % ацетата свинца (1, 2, 4, 5) и без добавок (3)

ищеными амидами. ПВС, модифицированный  $\epsilon$ -капролактамом, содержал азот в виде свободных аминогрупп (наличие которых установлено ацидометрическим титрованием) и N-замещенных амидных групп (по ИК-спектрам). Анализ ИК-спектров показывает, что по мере увеличения содержания азота в сополимерах все более отчетливыми становятся полосы поглощения, характерные для амидной группы в гетероцепочных полиамидах: 3280 ( $\nu\text{NH}$ ), 1640 ( $\nu\text{C=O}$ ) и 1530  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}$ ). Присутствие в ИК-спектрах этих полос, а также преобладание в модифицированных полимерах общего азота над азотом аминогрупп указывает на протекание реакций по схеме



в которой первая стадия — ацилирование ПВС  $\epsilon$ -капролактамом с образованием звеньев винилового эфира  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, вторая — полимеризация по этим звеньям  $\epsilon$ -капролактама с получением привитых полиамидных цепей.

Далее представляло интерес изучить влияние условий реакции на строение образующихся привитых сополимеров. По содержанию азота в сополимере и по эквиваленту нейтрализации рассчитывали среднюю степень

полимеризации полиамидных боковых цепей  $x$  и величину  $y$ , характеризующую частоту прививки, используя уравнения

$$x/(y+1) = A/B, \quad 113x + 44y + 44 = M,$$

где  $A$  и  $B$  — содержание звеньев  $\epsilon$ -капролактама и звеньев ПВС в сополимере, мол.%;  $M$  — эквивалент нейтрализации.

Условия синтеза и состав привитых сополимеров показаны в таблице, из которой (опыт 1) видно, что реакция ПВС с  $\epsilon$ -капролактамом при 170—190° в отсутствие ускоряющих добавок протекает еще медленнее, чем с незамещенными амидами. Поэтому все дальнейшие опыты проводили в

Условия синтеза и состав привитых сополимеров  
(ПВС:  $\epsilon$ -капролактам = 1 : 3)

Опыт, №	Условия реакции			N, %	Эквива-лент нейтрализации	Состав сополимера		
	T°	Время, ч	ацетат свинца, мол.%			лактам, мол. %	$x$	$y$
1	190	8	0	0,7	2800	2,4	1,4	59
2	190	4	0,3	1,7	4340	5,9	5,0	85
3	190	4	0,5	3,4	2260	12,8	5,5	36
4	190	4	1,0	5,0	1700	20,6	6,0	22
5	190	4	1,5	5,6	1130	24,0	5,3	16
6	190	2	0,3	0,7	6020	2,4	3,2	120
7	190	4	0,3	1,9	4920	6,5	6,5	94
8	190	8	0,3	5,5	4520	23,5	18,0	56
9	170	4	1,5	0,8	1620	2,5	1,0	33
10	170	8	1,5	2,2	1850	7,6	2,8	34
11	190	1	1,5	2,7	1000	10,0	1,4	18
12	190	2	1,5	4,8	1180	19,5	4,0	16
13	190	6	1,5	7,3	1000	36,0	8,4	14
14	190	6	1,5	7,8	1870	40,0	10,2	15

присутствии ацетата свинца, который заметно ускоряет процесс. С увеличением концентрации добавки увеличивается скорость присоединения  $\epsilon$ -капролактама (опыты 2—5). Средняя длина полиамидных цепей при содержании ацетата свинца 0,3—1,5 мол.% от количества ПВС за одно и то же время практически не изменяется ( $x=5$ —6), а частота прививки растет, что указывает на влияние ускоряющей добавки в основном на первую стадию реакции (ацилирование) ПВС с  $\epsilon$ -капролактамом. Ацетат свинца в количествах более 1,5 мол.% уже не вызывает заметного увеличения степени превращения.

При малой и постоянной концентрации ацетата свинца с увеличением продолжительности реакции (опыты 2, 6—8) наблюдается одновременное увеличение частоты прививки и длины полиамидных цепей. При этом степень превращения звеньев ПВС остается низкой (1—2 звена на 100 звеньев исходного ПВС), а полиамидная цепь достигает значительной средней длины (18 звеньев). Эта закономерность также подтверждает большее влияние катализитических количеств ацетата свинца на первую стадию реакции — ацилирование ПВС  $\epsilon$ -капролактамом.

В опытах 6—14, проведенных в присутствии 1,5 мол.% ацетата свинца, наблюдается возрастание во времени доли  $\epsilon$ -капролактама в привитом сополимере как при 170, так и при 190°, достигающей 40 мол.%. Однако в этих условиях длина полиамидной цепи увеличивается при практически постоянной частоте прививки.

При 190° с  $\epsilon$ -капролактамом в условиях наших опытов реагирует примерно до пяти, а при 170° — до трех элементарных звеньев из 100, в то время как с неполимеризующимися амидами вступает в реакцию значительно больше звеньев ПВС. Это указывает на существование предельной степени превращения ПВС, что связано, по-видимому, со стерическими факторами. Они обусловлены экранированием полиамидными боковыми

цепями основной цепи макромолекулы и взаимодействием между поливинилспиртовыми и полиамидными фрагментами цепей за счет образования водородных связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 1, 2.
2. Баттерд Г., Трэгер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л.: Химия, 1970.
3. Malek J., Zelena E. Collect. Czechosl. Chem. Comms., 1976, v. 41, № 2, p. 395.
4. Зильберман Е. Н., Хитрин С. В., Спасская Р. И., Афоньшин Г. Н. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол., 1980, т. 23, № 3, с. 344.
5. Мизеровский Л. Н., Пайкачев Ю. С., Крюкова В. М. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол., 1972, т. 15, № 7, с. 1034.
6. Зильберман Е. Н., Спасская Р. И., Радина И. А., Коновалов А. К. Кинетика и катализа, 1976, т. 16, № 4, с. 1078.

Дзержинский филиал  
Горьковского политехнического  
института им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
7.VI.1982

УДК 541(64+24):539.199

### ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОВ

*Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Продзорова Г. Е.*

Для растворов основных представителей класса ароматических полiamидов, в том числе поли-*m*-фениленизофталамида, поли-*n*-бензамида, поли-*n*-фенилентерефталамида и др., была отмечена экстремальная зависимость характеристической вязкости от концентрации серной кислоты [1–3]. Эта зависимость выражается кривой с максимумом при концентрации серной кислоты ~100 %. В качестве примера можно привести данные для раствора поли-*n*-фенилентерефлатамида (ПФТА) в серной кислоте (рис. 1). Это явление связано с изменением конформации макромолекул при изменении свойств растворителя. Высота максимума, как показали эксперименты [3], зависит от равновесной жесткости полимера. Чем выше равновесная жесткость макромолекул полимера, тем меньше высота максимума, т. е.  $\Delta[\eta] = [\eta]_{\text{макс}} - [\eta]_v$ , где  $[\eta]_{\text{макс}}$  — характеристическая вязкость в максимуме,  $[\eta]_v$  — наименьшая характеристическая вязкость в ряду концентраций серной кислоты ниже 100 %.

На изменение  $[\eta]$ , как упоминается в работе [3], оказывает влияние и ММ полимера. Однако подробных данных об этом нет. Можно предполагать, что по мере приближения ММ к тому пределу, который отвечает ММ статистического сегмента  $M_c$ , макромолекулы приобретают предельно вытянутую конформацию, что должно привести к исчезновению максимума на кривой  $[\eta]$  — концентрация серной кислоты. Если экстраполировать кривую высота максимума — характеристическая вязкость (наименьшая) к нулевому значению  $\Delta[\eta]$ , можно получить значение  $[\eta]_v$ , которое отвечает практически достижению значения равновесной жесткости полимера. Тогда, пользуясь уравнением Марка — Куна — Хаувинка  $[\eta] = KM^a$ , можно оценить значение  $M_c$  для исследуемого полимера.

На основании высказанных соображений представляет интерес провести непосредственно исследование для двух типичных представителей жесткоцепных ароматических полiamидов — ПФТА и полiamидбензимида-зола (ПАБИ). Результатам такого исследования посвящена настоящая работа.