

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я., Мержанов А. Г., Фрунзе Т. М., Дастьян С. П., Куличихин С. Г., Столин А. М., Майзелия В. В., Волкова Т. В., Шлейдман Р. Б., Котельникова В. А., Курашев В. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 2, с. 402.
2. Файтгельсон Л. А., Киселева В. Д., Алксис В. И. Механика полимеров, 1971, № 2, с. 301.
3. Малкин А. Я. Пласт. массы, 1982, № 2, с. 47.
4. Malkin A. Ya., Beghishev V. P. Polymer Process Engng, 1983, № 1, p. 83.
5. Малкин А. Я. Механика композитных материалов, 1984, № 2, с. 362.
6. Козликов В. Л., Цветков В. Н., Перевертов А. С., Шувалова Г. И., Егорова Н. Б., Тарасова Н. Г., Хегай О. Г. Пласт. массы, 1978, № 5, с. 71.
7. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
8. Белкин И. М., Виноградов Г. В., Леонов А. И. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов. М.: Машиностроение, 1968. 272 с.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
4.II.1985

УДК 541.64 : 542.952

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

*Скорикова Е. Е., Каранутадзе Т. М., Овсепян А. М.,
Аксенов А. И., Кири Ю. Э.*

Изучению сополимеризации N-винилпирролидона (ВП) посвящено большое число работ [1—7]. Ряд сополимеров ВП с винилацетатом (ВА), метилметакрилатом и другими виниловыми мономерами широко применяют на практике [8].

Сополимеризацию N-винилкапролактама (ВК), отличающегося по строению от ВП большими размерами бокового заместителя, изучали в значительно меньшей степени. (Имеется лишь одна работа по изучению сополимеризации ВК с ВА [9].)

Определение констант сополимеризации ВК с другими мономерами, в частности с ВА и ВП в массе или растворе, представляет интерес для выяснения особенностей радикальной полимеризации N-виниллактамов различного строения и разработки способов синтеза новых сополимеров медицинского назначения.

В работе использовали ВП, перегнанный при 86° и 1,06 кПа (n_D^{20} 1,5120), и ВК, перегнанный при 81—83° и 199 Па. ВК получали реакцией ацетилена с капролактамом при 160—170° с использованием в качестве катализатора калиевой соли капролактама. Реакцию проводили в течение 3 ч. Выход мономера после перегонки составил ~60%.

ВА, дважды перегнанный, имел т. кип. 73° и n_D^{20} 1,3958.

Сополимеризацию ВК с ВА проводили в dilatометре при 70° в присутствии ДАК. Степень превращения мономера в полимер составляла 10%. Сополимеры выделяли из реакционной среды диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при 80—100°. Растворителем служил этанол. Состав сополимеров определяли с помощью ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-20. Частоты поглощения валентных колебаний группы С=О ПВА, поливинилкапролактама (ПВК) и поливинилпирролидона (ПВП) для полимерной пленки заметно отличаются друг от друга: 1735, 1645 и 1690 см⁻¹. Расчет содержания винилкапролактамовых звеньев β (мол.%) в сополимере с ВА или ВП проводили с использованием формулы

$$\beta = \frac{1}{1 + K \frac{D_{\text{ВА(ВП)}}}{D_{\text{ВК}}}} \cdot 100\%$$

где K — отношение коэффициента экстинкции полос поглощения при $\nu=1735$ (ВА) или 1690 см⁻¹ (ВП) к таковому при $\nu=1645$ см⁻¹ (ВК); $D_{\text{ВА(ВП)}}$ и $D_{\text{ВК}}$ — оптические плотности при указанных выше частотах в ИК-спектре сополимера.

Значение K найдено из калибровочной зависимости $D_{\text{BA(ВП)}}/D_{\text{BK}}$ от $(1-\beta)/\beta$ для смеси гомополимеров ПВК с ПА или ПВП. Для сополимеров ВК-ВА и ВК-ВП составляет 1,13 и 0,7 соответственно. Константы сополимеризации рассчитывали из диаграмм зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров методом Файнмана - Росса.

В табл. 1 приведены значения $r_1(\text{BK})$ и $r_2(\text{BA})$ в массе и этанольном растворе различной концентрации. В ней также представлены значения констант, полученные в работе [9].

Видно, что значения констант сополимеризации практически не изменяются при переходе от смеси чистых мономеров к этанольному раствору. Увеличение количества растворителя в исследуемом интервале концентраций слабо отражается на реакционной способности мономеров. Различие значений $r_1(\text{BK})$ от таковых в работе [9], вероятно, обусловлено тем, что определение состава сополимера осуществляли из данных по содержанию азота в сополимере. Как отмечено [7], этот метод недостаточно корректный при определении состава сополимеров ВП. Из табл. 1 следует также, что реакционная способность растущего макрорадикала с концевым винилкапролактамовым звеном к ВК заметно выше, чем к ВА.

Таблица 1

Значения констант относительной реакционной способности ВК и ВА при сополимеризации в блоке и этанольном растворе

| Концентрация мономеров в этаноле, % | $r_1(\text{BK})$ | $r_2(\text{BA})$ | Метод определения состава |
|-------------------------------------|------------------|------------------|----------------------------------|
| В блоке [9] | 0,63 | 0,31 | По содержанию N ИК-спектроскопия |
| В блоке | $2,0 \pm 0,2$ | $0,35 \pm 0,04$ | |
| 70 | $2,1 \pm 0,2$ | $0,31 \pm 0,04$ | |
| 50 | $2,2 \pm 0,2$ | $0,32 \pm 0,04$ | |
| 20 | $3,0 \pm 0,2$ | $0,4 \pm 0,04$ | |

Таблица 2

Константы относительной реакционной способности N-винилпирролидона и винилацетата при сополимеризации в блоке

| $r_1(\text{ВП})$ | $r_2(\text{BA})$ | Метод определения | Литература |
|------------------|-------------------|-----------------------------|------------|
| 3,3 | 0,205 | По содержанию N То же | [1] |
| $2,28 \pm 0,19$ | $0,237 \pm 0,037$ | | [2] |
| 2,7 | 0,19 | | [4] |
| $2,8 \pm 0,1$ | $0,25 \pm 0,02$ | Жидкостная хроматография | [5] |
| 2,3* | 0,26 | | [6] |
| 3,108 | 0,348 | ЯМР ¹ H | [7] |

* Полимеризация в диоксане при концентрации мономеров 10%.

В табл. 2 приведены константы сополимеризации ВП с ВА, опубликованные в работах [1, 2, 4-7]. Из сравнения данных табл. 1 и 2 видно, что макрорадикал с концевым винилацетатным звеном реагирует с N-виниллактатами с довольно близкими константами r_2 . В то же время реакционная способность растущего радикала с винилпирролидоновым звеном несколько превышает таковую радикала с винилкапролактамовым звеном к молекуле винилацетата.

Было проведено измерение констант сополимеризации двух N-виниллактамов и найдено, что $r_1(\text{BK})=1,7 \pm 0,2$ и $r_2(\text{ВП})=2,8 \pm 0,2$. Это также подтверждает вывод о том, что реакционная способность макрорадикала с винилкапролактамовым звеном ниже, чем радикала винилпирролидоно-

вого звена. Причина, по-видимому, в большом объемном размере кольца ВК, который создает стерические затруднения для реакции растущего радикала с молекулой мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bork J. F., Coleman L. E. J. Polymer Sci., 1960, v. 43, p. 413.
2. Kahn D. J., Horowitz H. H. J. Polymer Sci., 1961, v. 54, p. 363.
3. Агасандян В. А., Литманович А. Д., Штерн В. Я. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 4, с. 773.
4. Ефремов Т. В., Меос А. И., Вольф Л. А., Заруцкий В. В. Журн. прикл. химии, 1969, т. 42, № 5, с. 1196.
5. Семчиков Ю. Д., Рябов А. В., Кашаева В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 5, с. 381.
6. Narito H., Hoshii Y., Machid S. Angew. Makromolek. Chemie, 1976, B. 52, № 778, S. 117.
7. Peppas N. A., Gehr T. W. B. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, p. 2159.
8. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
9. Сабей М. З., Дмитриева С. И., Меос А. И. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 3, с. 243.

Всесоюзный научно-исследовательский институт технологии кровезаместителей и гормональных препаратов

Поступила в редакцию
11.II.1985

УДК 541.64:536.7

ВЕРХНЯЯ КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Чалых А. Е.,
Сапожникова И. Н.*

На ряде полимерных смесей было обнаружено ухудшение прозрачности пленок при их нагревании, что стало трактоваться как следствие существования НКТС. Число таких систем растет, и это дало повод считать наличие НКТС явлением, характерным для смесей полимеров [1]. В частности, в работах [2—4] на основе измерений прозрачности и числа обнаруживаемых T_c утверждается наличие НКТС для системы ПММА — ПВХ. По нашему мнению, такие выводы нельзя делать только на основании факта расслаивания полимерной смеси при ее нагревании без учета способа смешения полимеров. Современное состояние термодинамики полимерных смесей не позволяет утверждать, что НКТС — типичное явление, и потому оценка должна проводиться экспериментально для каждой конкретной системы.

В связи с этим была поставлена задача проанализировать имеющиеся сведения о смешении ПММА и ПВХ и влиянии на смесь нагревания с целью определения характера критической температуры растворения. Последняя будет определяться температурной зависимостью взаимной растворимости компонентов: если растворимость увеличивается при нагревании, может наблюдаться ВКТС, если уменьшается, наблюдается НКТС.

Прямой способ изучения процессов самопроизвольного смешения полимеров — исследование их взаимодиффузии при различных температурах. Впервые такое исследование для системы ПММА — ПВХ было выполнено качественно электронно-микроскопическим способом [5]. Изучали степень размытости границ контакта при 160—170 и 210—220°. Микрофотометрирование показало значительное (почти в 3 раза) увеличение ширины размытой зоны с повышением температуры.