

с радикальными процессами, то в системе ацетальдегид + ХБ автоволновой процесс удалось наблюдать и для реакции, развивающейся по катионному механизму. Действительно, при локальном хрупком разрушении радиолизованных протяженных образцов ацетальдегид + ХБ, погруженных в жидкий азот, возникает механохимическая криоволна полимеризации, распространяющаяся за счет положительной обратной связи между процессом хрупкого разрушения и химической реакцией [8].

Авторы выражают благодарность В. В. Барелко за полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пшежецкий В. С., Тупиков В. И. // Гетероцепные высокомолекулярные соединения. М., 1964. С. 220.
2. Kiryukhin D. P., Barkalov I. M., Goldanskii V. I. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. P. 309.
3. Кирюхин Д. П., Баркалов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1021.
4. Кичигина Г. А., Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 543.
5. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 720.
6. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Барелко В. В., Баркалов И. М., Гольданский В. И. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 2. С. 265.
7. Barkalov I. M., Kiryukhin D. P., Kichigina G. A., Muidinov M. R. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 10. P. 1013.
8. Barkalov I. M., Goldanskii V. I., Kiryukhin D. P., Zanin A. M. // Intern. Rev. Phys. Chem. 1983. № 3. P. 247.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17.XII.1987

УДК 541(64+15):547.391.3

О ВЛИЯНИИ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА И АЛКОГОЛИЗА НА РАДИАЦИОННУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С КРОТОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Мунихес В. М., Ушакова В. Н., Кирюхин Д. П.,
Панарин Е. Ф.

Гидрофильные сополимеры N-венилпирролидона (ВП) с ненасыщенными кислотами широко применяются в качестве модификаторов биологически активных веществ [1]. Для синтеза таких сополимеров весьма перспективным является радиационный способ инициирования реакции [2].

Известно, что в присутствии кислоты протекает реакция присоединения спирта, в частности метанола, по винильной связи ВП, приводящая к расходу двойных связей в мономере [3, 4]. В результате гидролиза винильной группы ВП в водном растворе в присутствии кислоты основным продуктом является N-(α -оксиэтил)пирролидон [3]. Показано, что скорость гидролиза и алкоголиза ВП возрастает при увеличении температуры и концентрации кислоты.

В литературе отсутствуют сведения о влиянии этой побочной реакции на сополимеризацию ВП с карбоновыми кислотами. В связи с этим изучали влияние реакции гидролиза на кинетику радиационной сополимеризации ВП с кротоновой кислотой (К) в воде.

Использовали образцы с мольным соотношением ВП : К = 85 : 15 при концентрации в воде 70 вес. %. Мономеры очищали двукратной перегонкой в вакууме и перекристаллизацией. Скорость сополимеризации в поле γ -излучения ^{60}Co контролировалась

вали по тепловыделению с помощью калориметрической методики [5] (мощность дозы 115 рад/с). За убылью двойных связей ВП следили по спектрам ПМР [3].

На рис. 1 показаны калориметрические кривые сополимеризации в исследуемой системе при различных временах выдерживания исходных образцов и комнатной температуре. Скорость тепловыделения за счет сополимеризации в ходе γ -облучения постепенно возрастает, достигает максимума и далее спадает. Из рисунка видно, что с увеличением времени

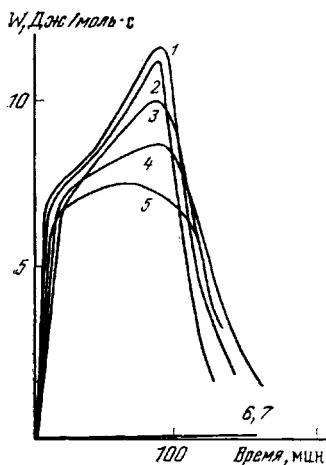


Рис. 1

Рис. 1. Калориметрические кривые сополимеризации ВП с кротоновой кислотой (мольное соотношение 85 : 15, 70 вес.% в D_2O в поле γ -излучения при 20°). Время выдерживания образцов до начала γ -облучения при 20° 1 (1), 15 (2), 95 (3), 195 (4) и 340 ч (5). 7 – 5 ч при 100°; 6 – 100 ч, мольное соотношение 35 : 65, 40 вес.% в H_2O

Рис. 2. Зависимость убыли винильной связи ВП в системе ВП – К (мольное соотношение 85 : 15, 70 вес.% в D_2O) от времени выдерживания при 20°

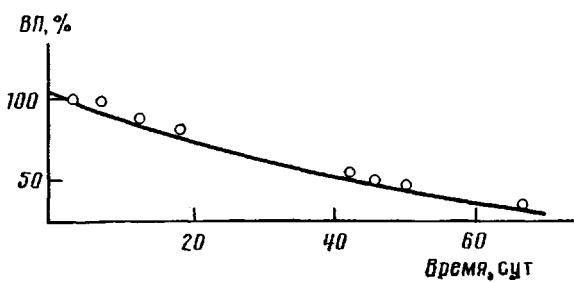


Рис. 2

выдерживания исходных образцов при комнатной температуре эффективность процесса уменьшается. На рис. 2 приведены данные по убыли двойных связей ВП в реакции гидролиза, полученные из ПМР-исследований [3]. Естественно связать уменьшение скорости тепловыделения при возрастании времени выдерживания образцов до начала инициирования сополимеризации с убылью двойных связей ВП по реакции гидролиза, а также с изменением соотношения ВП : К и с наличием продуктов гидролиза в результате протекания этой реакции.

При увеличении содержания кислоты в исходном растворе скорость гидролиза возрастает. Так, для образцов с мольным соотношением ВП : К = 35 : 65 при концентрации в воде 40 вес.%, находившихся при комнатной температуре в течение нескольких суток, наблюдается ~90% -ное израсходование винильной связи ВП в реакции гидролиза [3]. Сополимеризация в таких образцах сильно подавлена. При γ -облучении этой системы калориметр не регистрирует тепловыделения, связанного с сополимеризацией, и полимера практически не образуется (рис. 1, кривая 6).

Выдерживание образцов при 100° в течение 4–5 ч в результате гидролиза приводит к полному расходу винильной связи ВП. Сополимеризация

в таких гидролизованных образцах после их охлаждения до комнатной температуры не протекает (рис. 1, кривая 7). В гидролизованных при 100° образцах процесс не наблюдается и после их длительного выдерживания при 20°.

Реакции гидролиза и алкоголиза можно избежать, проводя сополимеризацию не с кислотами, а с их щелочными солями. Так, например, наблюдается эффективная сополимеризация натриевой соли кротоновой кислоты с ВП, причем скорость процесса практически не зависит от времени выдерживания образцов при комнатной температуре.

Поскольку гидролиз при комнатной температуре протекает намного медленнее, чем при 50–100°, отметим существенное преимущество использования радиационного способа инициирования сополимеризации ВП с ненасыщенными кислотами, не требующего высоких температур для проведения реакции, по сравнению с вещественным инициированием, когда необходимы повышенные температуры для разложения инициатора полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. М., 1986. 296 с.
2. Соловский М. В., Ушакова В. Н., Панарин Е. Ф., Нестеров В. В., Боймурзаев А. С., Персинен А. А., Михальченко Г. А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 2. С. 143.
3. Ушакова В. Н., Денисов В. М., Кольцов А. И. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Водорасторимые полимеры». Иркутск, 1987, С. 42.
4. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М., 1970. С. 47.
5. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 723.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17.XII.1987

УДК 541.64:539.2

ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С АЛКИЛАКРИЛАТАМИ

Овчинников Е. Ю., Горелов Ю. П.

Принято считать, что статистические сополимеры в отличие от блочных, чередующихся, привитых и смесей полимеров имеют одну температуру стеклования T_c [1]. Зависимость T_c от состава статистического сополимера в отсутствие сильного специфического взаимодействия между отдельными атомными группами макромолекулярной цепи достаточно хорошо описывается одним из известных уравнений [2–5]. Тем самым предполагается, что статистический сополимер — однофазная система. Однако опыт работы с (мет)акрилатными статистическими сополимерами, полученными полимеризацией в массе до полной конверсии, показывает, что в определенной области состава получаются опалесцирующие или мутные полимерные материалы. Это дает основание предположить, что такие сополимеры не однофазны и соответственно имеют не одну T_c .

В настоящей работе исследовали фазовую структуру сополимеров MMA (ГОСТ 20370-74) с бутилакрилатом (БА) (ОСТ 6-01-25-75) (I) и MMA с 2-этилгексилакрилатом (2-ЭГА) (ТУ 6-01-1232-80) (II). Образцы сополимеров для исследования готовили сополимеризацией в массе при 323 К с последующей термообработкой при 393 К. В качестве инициатора использовали дициклогексилипероксидикарбонат в количестве 0,3 вес.%. T_c определяли методом ДТА. Скорость нагревания составляла 5 град/мин.