Строение цепей определяет и свойства ПБ. Например, по положению λ-переходов (учитывая сравнительно слабую зависимость T_λ от условий синтеза каучуков), можно прогнозировать их поведение и выбирать оптимальными условия переработки или эксплуатации. По виду и количеству α-процессов в различных ПБ можно судить не только о наличии микрофаз, но и о морозостойкости резин. Так, ранее показано [11], что микроблочное присоединение 1,4-звеньев в цепях СКД-СР способствует повышению морозостойкости резин в условиях ударного деформирования, а статистическое распределение 1,4- и 1,2-звеньев в СКД-СР определяет их лучшую морозостойкость при статическом нагружении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. Ф. М., 1968. 384 с.
2. *Бартенев Г. М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
3. *Boyer R. F.* // J. Macromolec. Sci. B. 1980. V. 18. № 3. P. 451.
4. *Берштейн В. А., Егоров В. М.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2240.
5. *Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 21. № 1. С. 85.
6. *Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Иванова Л. И.* // Инж. физ. журн. 1984. Т. 46. № 6. С. 975.
7. *Бабицкий Б. Д., Кроль В. А.* // Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. М., 1983. С. 134.
8. *Шутилин Ю. Ф.* Температурные переходы в эластомерах. М., 1984. 68 с.
9. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.* // Механика полимеров. 1969. № 1. С. 30.
10. *Шутилин Ю. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1614.
11. *Демидова Н. М., Федюкин Д. Л., Шутилин Ю. Ф., Канаузова А. А.* // Каучук и резина. 1986. № 5. С. 13.
12. *Кулезнев В. Н.* Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
13. *Шутилин Ю. Ф.* // Пром-сть СК, шин и РТИ. 1985. № 5. С. 6.
14. *Куличихин В. Г., Дзюра Е. А., Малкин А. Я., Виноградов Г. В.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 560.
15. *Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Иванова Л. И.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 5. С. 1190.
16. *Лавыгин И. А., Чистов С. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1318.

Воронежский технологический институт

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Научно-исследовательский институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
30.V.1988

УДК 541.64 : 543.422.25

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

Ушакова В. Н., Денисов В. М., Кольцов А. И., Панарин Е. Ф., Хачатуров А. С.

Сополимеры N-винилпирролидона (**ВП**) с ненасыщенными карбоновыми кислотами (акриловой (**АК**) и метакриловой (**МАК**) применяют для модификации биологически активных веществ [1, 2]. Однако использование этих кислот для получения сополимеров — носителей биологически активных веществ — из-за гетерогенности сополимеров по составу ограниченно, поскольку традиционно считали, что кислотные звенья образуют блоки. Представление о блочности сополимеров ВП с указанными

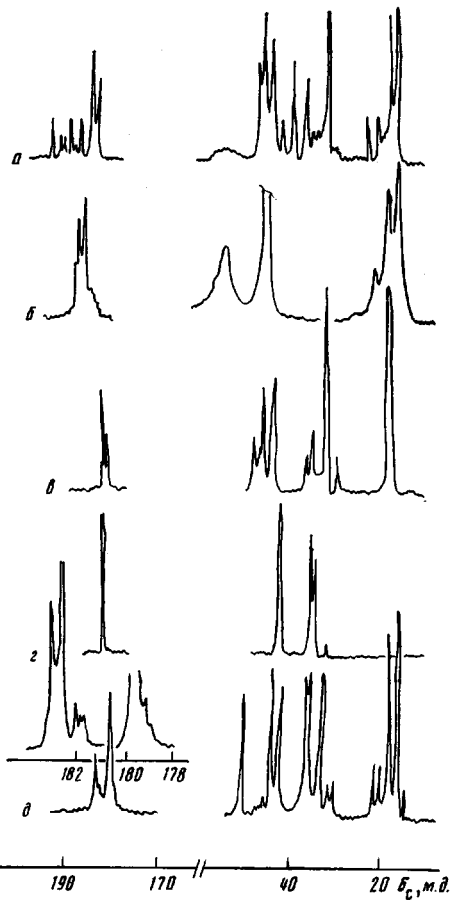

Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C сополимера ВП : МАК=60 : 40 мол.% (*а*), ПМАК (*б*), ПВП (*в*), ПАК (*г*) и сополимера ВП : АК=60 : 40 мол.% (*д*)

Рис. 2. Часть спектров (область сигналов C^{α} ВП) ПВП (*а*) и сополимера ВП : АК= =75 : 25 мол.% (*б*)

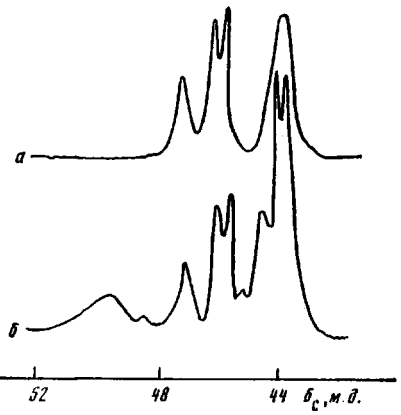

Рис. 2

кислотами основано на сравнении констант относительной реакционной способности этих мономеров [3, 4]. Рядом авторов были получены значения констант относительных реакционных способностей ВП и АК, ВП и МАК, которые свидетельствуют о том, что ВП значительно менее активен в реакции сополимеризации с этими кислотами (таблица).

Обращает на себя внимание факт существенного различия значений относительной реакционной способности для кислот, что может быть связано с наличием дополнительных взаимодействий или побочных реакций. Следствием этого должно быть образование сополимеров, сильно различающихся распределением звеньев сомономеров по цепи. Мы использовали метод спектроскопии ЯМР ^{13}C для оценки распределения звеньев по цепи сополимеров ВП с МАК и АК, полученных радикальной сополимеризацией аналогично работам [2, 6—8]. Спектры записаны при комнатной температуре на спектрометре «Bruker AM-500» на частоте 125 МГц для водных растворов (~10%) сополимеров ВП — АК, ВП — МАК и гомополимеров поливинилпирролидона (**ПВП**), полиакриловой кислоты (**ПАК**) и полиметакриловой кислоты (**ПМАК**).

На рис. 1 представлены спектры гомо- и сополимеров ВП — кислота состава 60 : 40 мол.%. В области карбонильных сигналов (178—184 м. д.) в спектрах сополимеров видны существенные различия по сравнению с гомополимерами. Это связано с различным окружением звеньев ВП и кислоты в наборе последовательностей разной длины, т. е. с распределением звеньев, близким к статистическому, но не блочному. Такие же раз-

Константы относительной активности ВП и АК, ВП и МАК

Условия проведения процесса	r_1 *	r_2 **	Литература
	Сополимеризация ВП с АК		
В массе	0,15±0,001	1,3±0,2	[5]
Метанол	0,015±0,005	0,50±0,05	[3]
ДМФА	0,05±0,01	0,48±0,04	[6]
	Сополимеризация ВП с МАК		
В массе	0,7±0,2	4,7	[5]
Метанол	0,07±0,02	2,7±0,3	[3]
Вода	0,67	6,49	[7]

* Константа относительной активности ВП при сополимеризации с АК и МАК.
** Константа относительной активности АК (или МАК) при сополимеризации с ВП.

личия наблюдаются в области сигналов C^{α} ВП (45—47 м. д.). Для сополимера состава 75 : 25 мол.% в спектре (рис. 2) обнаруживаются сигналы, характерные для ПВП, что свидетельствует о наличии блоков ВП, но звенья кислоты распределены по-прежнему статистически. Представление о блочном распределении звеньев кислоты по цепи сополимеров ВП с АК и МАК ошибочно и, по-видимому, связано с тем, что авторы, оценивавшие константы относительной реакционной способности ВП и этих кислот, не учитывали влияния побочной реакции ВП, приводящей к существенному изменению состава реакционной среды [9]. Анализ распределения звеньев по цепи сополимеров ВП с АК или МАК, полученных путем сополимеризации ВП и натриевых солей АК и МАК в условиях, когда побочная реакция отсутствует, также показал статистическое, а не блочное распределение звеньев ВП и кислот.

Таким образом, анализ методом спектроскопии ЯМР ^{13}C сополимеров ВП — АК и ВП — МАК показал, что эти сополимеры являются статистическими, а значения констант их относительной реакционной способности требуют уточнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Платэ Н. А., Васильев А. В.* Физиологически активные полимеры. М., 1986. С. 47.
2. *Сидельковская Ф. П.* Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М., 1970. С. 118.
3. *Наджимутдинов Ш., Тураев А. С., Усманов Х. У., Усманов У. Х., Чулпанов К.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 5. С. 1113.
4. *Усманов А. Х., Арипов Дж., Тураев А. С., Наджимутдинов Ш.* Ташкент, 1979. 8 с.— Деп. в ВИНИТИ 5.11.79, № 2718.
5. *Хэм Д.* Сополимеризация. М., 1971. С. 489.
6. *Chapiro A., Jrunge Le Doan* // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. № 11. P. 1103.
7. *Ponratham S., Rao S. P., Joshi S. G., Kapur S. L.* // J. Macromolec. Sci. Chem. 1976. V. 10. № 6. P. 1055.
8. *Соловский М. В., Ушакова В. Н., Панарин Е. Ф., Нестеров В. В., Боймирзаев А. С., Персинен А. А., Михальченко Г. А.* // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 2. С. 143.
9. *Денисов В. М., Ушакова В. Н., Кольцов А. И., Панарин Е. Ф.* // Журн. прикл. химии. 1988. № 12. С. 2726.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 28.VI.1988