

В области низких температур D_{12}^* зависит от молекулярных параметров диффузантов обычным образом, тогда как при $T > T^*$ D_{12}^* практически одинаков для всех диффузантов, образующих одну группу.

Температура перехода в полизопрене несколько ниже, чем в полибутидиене. И в том, и в другом случае T^* удалена от T_c на 200–220°. Поскольку T_c полибутидиена и полизопрена приблизительно одинаковы, вопрос об удаленности T^* от T_c является предметом дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маклаков А. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1625.
2. Юровская И. С., Гришин Б. С., Тугорский И. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1728.
3. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 25.
4. Чалых А. Е., Бобков А. С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 865.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 303 с.
6. Van Amerongen G. J. // Ruber. Chem. and Technol. 1964. V. 37. № 5. Р. 1065.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
10.01.89

УДК 541.64:542.952:546.26

З. И. Кечахмадзе, А. М. Овсепян, Т. М. Карапутадзе,
Г. Р. Папунидзе, Л. А. Лазишвили, В. П. Панов,
Ю. Э. Кирш

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

В работе методом ИК-спектроскопии водных сред исследовано влияние концентрации, соотношения винилпирролидона и метакриловой кислоты в реакционной среде на состав сополимеров. Показано, что путем изменения соотношения мономеров, а также их суммарной концентрации в растворе удается регулировать состав сополимеров и, следовательно, их физико-химические и биологические свойства.

Влияние реакционной среды (концентрация мономеров, их соотношение) на процесс радикальной сополимеризации продемонстрировано в ряде работ на примере винильных мономеров: акриловых кислот [1], акриламида [1, 2], винилацетата [3], N-винилпирролидона [4, 5] и т. д. В случае процесса радикальной полимеризации N-винилпирролидона (ВП) с метакриловой кислотой (МАК) роль этих факторов не выяснена.

Исследование факторов среды, определение констант сополимеризации представляет определенный интерес для выяснения особенностей радикальной сополимеризации ВП с МАК с целью разработки новых способов синтеза сополимеров заданного состава для использования в качестве флокулянтов, стабилизаторов биосистем (цитрусовые соки и купажи, сиропы и т. д.).

Ранее [4, 5] при изучении кинетики радикальной полимеризации N-винилпирролидона обнаружено увеличение скорости реакции в протонных растворителях по сравнению с аprotонными. Можно предполагать возрастание активности молекул ВП в протонных растворителях и в процессе сополимеризации с МАК.

Цель настоящей работы — исследование влияния концентрации, соотношения ВП и МАК в реакционной среде на состав сополимеров.

Используемые в синтезе мономеры ВП и МАК очищали перегонкой соответственно при 86° и 1,06 кПа ($n_D^{20}=1,5120$) и при 60° и 1,6 кПа ($n_D^{20}=1,4314$). Готовили смеси мономеров в интервале концентраций ВП 10–90 мол.%, суммарную концентрацию мономеров в воде варьировали от 5 до 50%.

Реакционные массы, содержащие инициатор ДАК ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), полимеризовали при 65° и $pH=8$. Степень конверсии мономеров в сополимер составляла 10–15%. Сополимеры выделяли из реакционной среды диализом относительно дистиллированной воды с использованием диализных мешков фирмы «Spectrapor» (США). Образцы сополимеров отделяли от воды отгонкой на роторном испарителе при $80-90^\circ$, высушивали в вакуумном сушильном шкафу при $70-80^\circ$.

Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии водных сред [6]. Спектры растворов сополимеров в D_2O регистрировали на ИК-спектрометре модели «Perkin – Elmer» (Англия) с использованием специальных разборных кювет из CaF_2 с толщиной поглощающего слоя 0,00344 см [6]. Степень компенсации поглощения растворителя контролировали по поглощению молекул D_2O при 3850 cm^{-1} и HOD при 3400 cm^{-1} . Для точной компенсации поглощения растворителя его pD подбирали близким к pD раствора. В этом случае линия фонового поглощения образца, наблюдаемая в пределах $1900-1800\text{ cm}^{-1}$, с уверенностью может быть экстраполирована в длинноволновую область вплоть до 1500 cm^{-1} . Значения pD в растворах измеряли pH -метром РМ-84 фирмы «Радиометр» (Дания) с использованием микроэлектрода.

В ИК-спектрах растворов сополимеров разного состава в D_2O при $pD=9,5$ в диапазоне $1500-1800\text{ cm}^{-1}$ наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 1650 и 1550 cm^{-1} , обусловленные колебаниями Амид I лактамных колец и асимметричными валентными колебаниями ионизованных карбоксильных групп $-v_{as}$ (COO^-). При $pD \geq 9,5$ все карбоксильные группы ионизованы. Для количественного анализа состава сополимеров наиболее приемлема полоса при 1650 cm^{-1} , поскольку при этой длине волн полиметакриловая кислота не имеет собственных полос поглощения (рисунок).

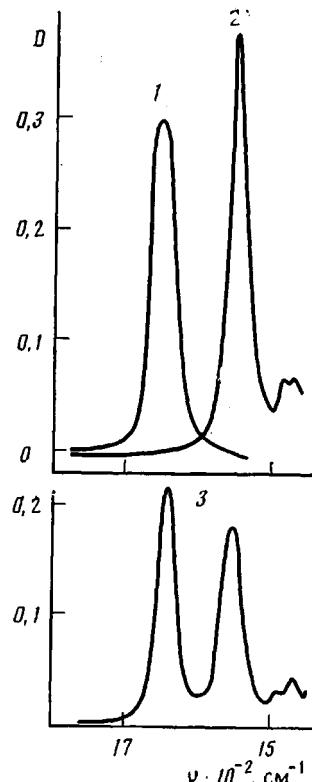
Для построения калибровочной кривой готовили смеси гомополимеров ВП и МАК заданного состава. Имеет место корреляция данных ИК-спектроскопии и ЯМР ^{13}C для выборочных образцов.

По данным ИК-спектроскопии, при мольном соотношении мономеров 1:1 содержание остатков ВП в сополимере зависит от суммарной концентрации исходной реакционной смеси: при 50 вес.% – 16 мол.% ВП; 30% – 25 мол.%; 15% – 42 мол.%; 5% – 63 мол.% соответственно.

При уменьшении суммарной концентрации мономеров в воде при $pH=8$ резко увеличивается реакционная способность ВП. Процесс сополимеризации при одинаковом соотношении мономеров, при изменении их суммарной концентрации в растворе сопровождается изменением констант сополимеризации r_1 и r_2 (таблица).

Были рассчитаны значения констант r_1 и r_2 в формализации Файнемана – Росса [7]. При изменении концентрации реакционной среды значения констант r_1 и r_2 резко меняются. При 5%-ной суммарной концентрации мономеров значения r_1 и r_2 равны соответственно 1,07 и 0,55, а при 50%-ной концентрации – 0,01 и 4.

Сопоставление величин констант сополимеризации в разбавленной и концентрированной реакционной среде указывает на значительное повышение активности ВП в процес-



Участки ИК-спектров ПВП в D_2O при $c=19,36$ г/л (1), ПМАК при $c=18,137$ г/л (2) и сополимера ВП с МАК в D_2O при $c=21,37$ г/л (3). $pD=9,5$, $l=0,00344$ см. Сополимер получен при 5%-ной исходной суммарной концентрации мономеров в воде при их мольном соотношении 1:1

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при варьировании суммарной концентрации мономеров (ВП+МАК) в исходной реакционной среде

Содержание ВП в исходной смеси, мол. %	Содержание звеньев ВП в сополимере (мол. %) при исходной суммарной концентрации мономеров		Содержание ВП в исходной смеси, мол. %	Содержание звеньев ВП в сополимере (мол. %) при исходной суммарной концентрации мономеров	
	50%	5%		50%	5%
10	3,0	16,5	60	22,0	—
20	6,7	27,9	70	27,0	75,0
30	7,0	39,0	80	—	83,0
40	12,0	46,0	90	35,0	93,5
50	16,0	63,0			

се сополимеризации в разбавленной среде. При промежуточных степенях разбавления реакционной среды (15 и 30%-ные водные растворы) сополимеризация ВП с МАК также протекает значительно активнее, чем в случае 50%-ного водного раствора. Определение констант r_1 и r_2 по формуле Файнемана — Росса затруднено из-за смешанного влияния на процесс сополимеризации конверсии и концентрации мономеров (влияние гидратации).

Таким образом, путем изменения соотношения мономеров, а также их суммарной концентрации в растворе удается регулировать состав сополимеров и, следовательно, их физико-химические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М., 1975. 225 с.
2. Chatterjee A. M., Burns C. M. // Canad. J. Chem. 1971. V. 49. P. 3249.
3. Kamachi M., Liaw J., Nozacura S. // Polymer J. 1979. V. 11. № 12. P. 921.
4. Senogles E., Thomas R. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed. 1975. № 49. P. 203.
5. Карапугадзе Т. М., Шумский В. И., Кирш Ю. Э. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1854.
6. Панов В. П., Овсепян А. М., Кобяков В. В., Жбанков Р. Г. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. № 1. С. 62.
7. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М., 1965. С. 203.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт технологии кровезаменителей
и гормональных препаратов

Поступила в редакцию
16.01.89