

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 7. С. 1450; // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 1. С. 3.
2. Бартенев Г. М., Ревякин Б. И., Лялина Н. М., Ботуров К. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 511.
3. Бартенев Г. М. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 5. С. 1154.
4. Лялина Н. М., Бартенев Г. М. // Коллоид. журн., 1972. Т. 34. № 3. С. 358.
5. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1836; 1983. Т. 25. № 6. С. 1191.
6. Спицын В. И., Бартенев Г. М., Синицына Г. М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1423; 1984. Т. 275. № 1. С. 130.
7. Бартенев Г. М., Кучерский А. М. // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 1. С. 3.
8. Бартенев Г. М., Кучерский А. М., Радаева Г. И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 8. С. 564.
9. Кучерский А. М., Федюкина Л. П., Радаева Г. И. // Каучук и резина. 1982. № 2. С. 21.
10. Payne A. R. // Rubber Ind. 1964. V. 146. № 1. P. 36.
11. Payne A. R. // J. Appl. Polym. Sci. 1962. V. 6. № 19. P. 57.
12. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
13. Ребиндер П. А. // Коллоид. журн. 1958. Т. 20. № 5. С. 527.
14. Бартенев Г. М., Лялина Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 4. С. 922.
15. Бартенев Г. М., Тулинова В. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1055.
16. Александров А. П. // Тр. I и II конференций по высокомолекулярным соединениям. Л., 1945. С. 49.
17. Гуревич Г. И. // Журн. техн. физики. 1947. Т. 17. № 12. С. 1491.

Институт физической химии
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
27.02.92

Всесоюзный научно-исследовательский институт
эластомерных материалов и изделий,
Москва

УДК 541.64 : 547.39

© 1992 г. В. В. Изволенский, И. В. Дровенкова

ВЛИЯНИЕ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Приведен анализ влияния побочной реакции гидролиза N-винилпирролидона при сополимеризации его с акриловой кислотой на состав и композиционную неоднородность сополимеров. Показано, что при определенных соотношениях констант скорости гидролиза и сополимеризации побочная реакция незначительно влияет на определяемые по мгновенному составу сополимера величины относительных активностей мономеров.

Интерес к сополимеризации N-винилпирролидона (ВП) с непредельными кислотами, в частности с акриловой кислотой (АК), обусловлен не только ценностями медико-биологическими свойствами продукта [1], но и тем, что данная пара мономеров давно служит объектом исследования влияния среди на механизм радикальной сополимеризации. В работах [2, 3] отмечено значительное отличие относительных активностей ВП и АК при сополимеризации в водных и водно-спиртовых растворах по сравнению с сополимеризацией в органических средах. В то же время известно, что двойная связь ВП проявляет высокую активность в реакциях присоединения [4]. В связи с этим в работе [5] делается вывод, что наблюдаемое снижение относительной активности ВП при сополимеризации в воде в значительной мере обусловлено уменьшением его концентрации вследствие побочных реакций гидролиза и алкоголиза. В литературе отсутствуют данные о влиянии побочных реакций ВП на состав сополимера, хотя именно по зависимости последнего от состава смеси обычно определяются относительные активности мономеров в сополимеризации.

Основным продуктом гидролиза ВП, как показано в работе [5] и подтверждено нами методом газовой хроматографии и спектроскопии ЯМР ^{13}C , является N -(α -оксиэтил)пирролидон (ОП). В случае параллельного протекания реакций сополимеризации и гидролиза скорость расхода ВП равна

$$-\frac{d[\text{ВП}]}{dt} = \frac{d[\text{ВП}]_{\text{сн}}}{dt} + \frac{d[\text{ОП}]}{dt}, \quad (1)$$

где $[\text{ВП}]_{\text{сн}}$ и $[\text{ОП}]$ — концентрации звеньев ВП в сополимере и ОП в растворе соответственно. Для расчета состава сополимера при любой конверсии и композиционной неоднородности необходимо знать зависимость состава мономерной смеси, выраженного, например, через мольную долю ВП N , от конверсии p . В случае бинарной сополимеризации такая зависимость описывается уравнением Мейера — Лоури [6]. В данном случае перейти от выражения (1) к аналогичной зависимости можно, заменив производные по времени производными по конверсии

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[\text{ВП}]}{dp} \right)_{\text{сум}} \left(\frac{dp}{dt} \right)_{\text{сум}} &= \left(\frac{d[\text{ВП}]}{dp} \right)_{\text{сн}} \left(\frac{dp}{dt} \right)_{\text{сн}} + \\ &+ \left(\frac{d[\text{ВП}]}{dp} \right)_r \left(\frac{dp}{dt} \right)_r \end{aligned} \quad (2)$$

Для замены $d[\text{ВП}]$ на dN необходимо сделать допущение, что оба параллельных процесса, по крайней мере на начальной стадии, представляют собой псевдомономолекулярные реакции, скорость которых определяется $[\text{ВП}]$ и эффективными константами так, что $k_{\text{сум}} = k_{\text{сн}} + k_r$. Это позволит представить $d[\text{ВП}]$ и (dp/dt) в виде

$$d[\text{ВП}] = C_0 \exp(-kt) dN \quad (3)$$

$$(dp/dt) = k \exp(-kt) \quad (4)$$

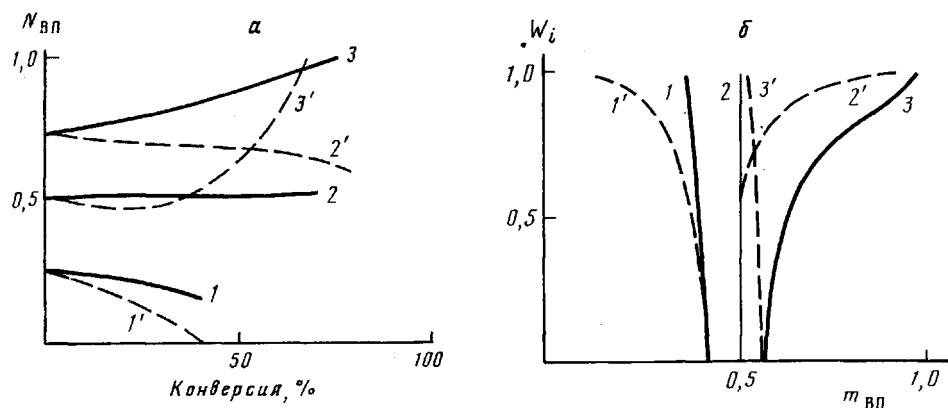
Уравнение (2) с учетом выражений (3) и (4) можно привести к виду

$$\begin{aligned} \left(\frac{dN}{dp} \right)_{\text{сум}} &= \frac{k_{\text{сн}}}{k_{\text{сум}}} \exp[2t(k_{\text{сум}} - k_{\text{сн}})] \left(\frac{dN}{dp} \right)_{\text{сн}} + \\ &+ \frac{k_r}{k_{\text{сум}}} \exp[2t(k_{\text{сум}} - k_r)] \left(\frac{dM}{dp} \right)_r \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, вклад параллельных реакций в суммарный процесс определяется его продолжительностью и соотношением эффективных констант. При $k_{\text{сн}} \gg k_r$ множитель перед $(dN/dp)_r$ равен нулю, а множитель перед $(dN/dp)_{\text{сн}}$ — единице, т. е. формула (5) переходит в производную уравнения Мейера — Лоури (если последнее представить как $N = f(p)$) по конверсии. Когда $k_{\text{сн}} = k_r = k$, множители перед производными в правой части уравнения (5) равны $1/2 \exp(2kt)$. В первом приближении выражение (5) можно в этом случае представить в виде

$$(dN/dp)_{\text{сум}} = (dN/dp)_{\text{сн}} + (dN/dp)_r \quad (6)$$

Для оценки с помощью уравнения (6) влияния гидролиза ВП на состав и композиционную неоднородность (в качестве характеристик последней была выбрана дисперсия по составу σ^2 и интегральные кривые распределения). При сополимеризации с АК методом газовой хроматографии была изучена зависимость $N = f(p)$ в водно-изопропанольном растворе без инициатора при температуре и концентрациях мономеров, отвечающих условиям проведения сополимеризации в работе [2]. Зависимость



Изменение состава мономерной смеси с конверсией (a) и интегральные кривые распределения (б) при сополимеризации в присутствии ($1', 2', 3'$) и в отсутствие гидролиза ($1, 2, 3$). Исходный состав мономерной смеси $N_{\text{ВП}}^0 = 0,25$ ($1, 1'$); $0,50$ ($2, 2'$) и $0,75$ ($3, 3'$)

состава смеси от конверсии и интегральные кривые распределения в отсутствие гидролиза рассчитывали по уравнению Мейера – Лоури ($r_{\text{ВП}} = -0,137$, $r_{\text{АК}} = 0,143$ [2]). Результаты расчетов представлены на рисунке и в таблице. Легко видеть, что кинетические кривые, данные о составе и интегральные кривые распределения сополимеров глубокой конверсии, полученные с учетом гидролиза ВП, отличаются от имеющих место при сополимеризации, протекающей в отсутствие гидролиза, причем степень возмущения процесса побочной реакцией зависит от исходного состава мономерной смеси. При $N^0 < 0,5$ (dN/N_p)_{сн} > 0 , а (dN/dp)_{сн} < 0 , т. е. сополимеризация и гидролиз воздействуют на состав смеси противоположным образом. Композиционная однородность сополимера в этом случае выше, чем в отсутствие гидролиза ВП, что позволяет говорить о новом (хотя и достаточно экзотическом) способе получения композиционно однородных сополимеров, когда постоянство состава смеси контролируется побочной реакцией. При $N^0 < 0,5$ (dN/dp)_{сн} < 0 и (dN/dp)_{сн} < 0 , т. е. сополимеризация и гидролиз действуют в одном направлении, что приводит к снижению содержания ВП в сополимере и расширению распределения по составу. В то же время, как видно из таблицы, побочная реакция незначительно влияет на средний состав сополимера при начальной (5–10 мол. %) кон-

Композиционная неоднородность и средний состав модельных сополимеров при сополимеризации, сопровождаемой гидролизом и в отсутствие последнего

$N_{\text{ВП}}^0$	Конверсия, мол. %	Дисперсия по составу σ^2		$m_{\text{ВП}}$ в сополимере	
		при СП	при СП+Г	при СП	при СП+Г
0,73	5	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,57	0,56
	10	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	0,57	0,56
	80	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,68	0,55
0,50	5	10^{-10}	$6,6 \cdot 10^{-7}$	0,50	0,50
	10	$0,3 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,50	0,50
	68	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	0,50	0,54
0,25	5	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	0,42	0,42
	10	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,42	0,41
	40	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	0,40	0,35

версии. Максимальное различие в составах модельных сополимеров составляет 1 мол.%, в то время как экспериментальная ошибка при определении состава обычно 3–5%. Напомним, что такая картина наблюдается при близких значениях эффективных констант сополимеризации и гидролиза. В условиях эксперимента, описанного в работе [2], $k_{\text{сум}}$ более чем на 2 порядка превышает k_r , т. е. реализуется рассмотренная выше ситуация, когда конверсионные изменения, по крайней мере на начальной стадии, определяются только реакцией сополимеризации. В этом случае влиянием гидролиза на величины относительных активностей, определяемых по кривой мгновенного состава сополимера, по-видимому, можно пренебречь. Напротив, когда $k_{\text{сп}} \approx k_r$ или если процесс проводится как в работе [3], в течение длительного времени до глубоких конверсий, побочные реакции существенно влияют на состав мономерной смеси и, следовательно, сополимера. В такой ситуации использование интегральных методов расчета относительных активностей по составу сополимера становится некорректным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каванов В. А., Петров Р. В., Кайтов Р. М. // Sov. Sci. Rev. D. Physicochem. Biol. 1984. V. 5. P. 277.
2. Изволенский В. В., Семчиков Ю. Д., Свешникова Т. Г., Шалин С. К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 201.
3. Ponratnam S., Karuk S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 1987.
4. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилипирролидона и его полимеров. М., 1970. 150 с.
5. Денисов В. М., Ушакова В. Н., Колыцов А. И., Панарин В. Ф. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 3. С. 660.
6. Meyer V. E., Lowry G. G. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 11. P. 2843.

Научно-исследовательский
институт химии
при Нижегородском университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
20.03.92

УДК 541.64 : 532.77 : 547.538

© 1992 г. В. Ф. Куренков, Ю. В. Алеева, В. А. Мягченков

ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА С *n*-СТИРОЛСУЛЬФОНАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучены закономерности сополимеризации акриламида (А) с *n*-стиролсульфонатом калия (ССК) в водных растворах при 50° в присутствии персульфата калия. Методами Келена – Тюдеша и Файнемана – Росса определены кажущиеся константы сополимеризации $r_A = 3,72$ и $r_{\text{ССК}} = -0,89$ и установлено их изменение с увеличением глубины сополимеризации. По кинетическим кривым расхода обоих мономеров в ходе сополимеризации построены интегральные кривые распределения звеньев сополимера по составу и выявлена их зависимость от концентрации и состава мономерной смеси. Характеристическая вязкость растворов сополимеров возрастает с увеличением концентрации мономеров и с уменьшением в смеси содержания ССК.

Сополимеры акриламида (А) со стиролсульфокислотой и ее солями применяются в различных областях техники и технологии, прежде всего в качестве флокулянтов, антистатиков, ионообменников (в сплитом виде) и агентов уменьшения гидравлического сопротивления [1]. При этом степень проявления указанных свойств, как правило, усиливается с увеличе-