

УДК 541.64:542.952:547.8

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ 1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-ВИНИЛЭТИНИЛПИПЕРИДОЛА-4 С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

© 1996 г. Н. У. Алиев*, Е. М. Шайхутдинов**, О. Ш. Курманалиев**,
С. Н. Кожабекова**, К. А. Абдукадырова*

* Международный Казахско-Турецкий университет им. Х.А. Ясави
487090 Кентау, ул. Б. Момышулы, 65

** Казахский национальный технический университет
480013 Алматы, ул. Сатпаева, 22

Поступила в редакцию 20.10.95 г.

Исследована радикальная сополимеризация индивидуальных стереоизомеров 1,2,5- trimetil-4-viniltilenilpiperidola-4 с N-vinilpirrolidonom. Определены константы сополимеризации и установлено, что стереоизомеры проявляют различную реакционную способность по отношению к N-vinilpirrolidonu, уступая ему, однако, в активности. Полученные сополимеры имеют линейную структуру и обладают свойствами полизелектролитов.

Изучение радикальной сополимеризации индивидуальных стереоизомеров 1,2,5-trimetil-4-viniltilenilpiperidola-4 (ТМВЭП) с различными виниловыми мономерами представляет существенный интерес для установления связи строения сополимеров с их свойствами и получения новых водорастворимых полимеров с активными функциональными группами в боковой цепи [1, 2].

В данной работе изучена радикальная сополимеризация стерео-ТМВЭП с N-винилпирролидоном (ВП) в растворе в ДМФА. Выбор ВП в качестве сомономера обусловлен тем, что гомополимер ВП нетоксичен, растворим в большинстве органических, водно-органических сред и в воде, имеет высокую склонность к комплексообразованию [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стереоизомерных ТМВЭП и их разделение осуществляли по методике [4]. Поскольку выход γ -изомера низкий (3–6%) нами изучена сополимеризация α - и β -стереоизомеров ТМВЭП с ВП.

ВП, растворители, инициатор ДАК очищали согласно стандартным методикам.

Радикальную сополимеризацию стереоизомеров ТМВЭП с ВП проводили в ДМФА (соотношение мономерная смесь: растворитель составляет 1 : 2 по массе) при различных исходных соотношениях мономеров в присутствии 0.2% ДАК от массы мономеров при 333 К. Кинетику процесса изучали дилатометрическим методом [5]. Реакционную смесь дегазировали на вакуумной установке при многократном замораживании в жидкем азоте до остаточного давления 10^{-2} Па.

Синтезированные сополимеры осаждали диэтиловым эфиром с последующим двукратным переосаждением, после чего сушили до постоянной массы под небольшим вакуумом (~100 Па) при 313 К.

Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа и на основании изменения интегральной интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах в области 1550–1800 cm^{-1} , характерных для ПВП.

Константы сополимеризации r_1 и r_2 определяли на основании данных о составе сополимеров, полученных при малых конверсиях, методом пересечения Майо–Льюса по дифференциальному уравнению состава [6] и аналитическим методом [7], позволяющим вычислить среднеквадратичные ошибки.

Вязкость разбавленных растворов сополимеров измеряли в вискозиметре Уббелоде при 298 К. Растворителями служили ДМФА и 0.05 N раствор КBr в ДМФА.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре "Specord IR-75" в растворе CCl_4 и в таблетках с КBr. В ИК-спектрах полученных сополимеров стерео-ТМВЭП-ВП полностью отсутствуют полосы поглощения, соответствующие виниловой группе, но имеются полосы в области 2220–2250 cm^{-1} , свидетельствующие о сохранении тройной связи.

Характерные кинетические кривые, экспериментальные и расчетные данные радикальной сополимеризации стерео-ТМВЭП с ВП представлены на рисунках 1–3 и в таблице.

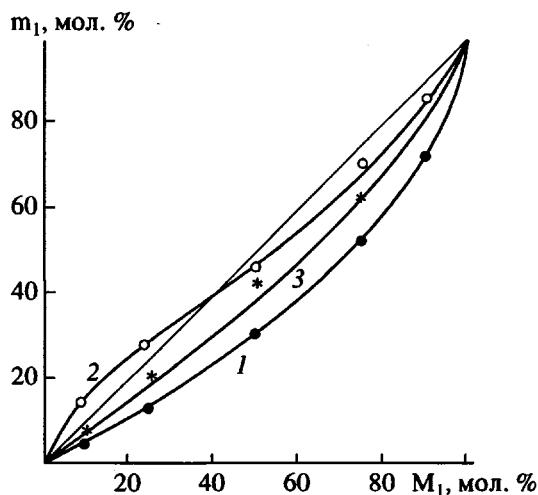


Рис. 1. Зависимость содержания звеньев стерео-TMBЭП в сополимере m_1 от его количества в исходной мономерной смеси M_1 при сополимеризации с ВП в ДМФА. 1 – α -изомер, 2 – β -изомер, 3 – смесь стерео-TMBЭП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из полученных результатов (таблица, рис. 1, 2) видно, что индивидуальные формы ТМВЭП довольно легко вступают в реакцию сополимеризации с ВП, но при этом они проявляют разную реакционную способность. При одинаковом исходном соотношении входжение в состав сополимера звеньев β -изомера происходит значительно интенсивнее, чем α -изомера. Так, при эквимольном исходном соотношении мономеров количество α -изомера в сополимере ~30%, содержание β -изомера ~45% (рис. 1).

Кривые, соответствующие α -изомеру и смеси изомеров ($\alpha : \beta : \gamma = 9 : 5 : 1$), лежат ниже кривой азеотропа, тогда как β -изомер проявляет некоторую склонность к чередованию (рис. 1). Следовательно, при сополимеризации α -изомера и смеси изомеров с ВП продукты при любом соотношении мономеров обогащены звеньями последнего, т.е. ВП является более активным мономером в радикальной полимеризации, чем α -изомер и смесь стерео-TMBЭП. Для β -изомера существует азеотропная смесь (рис. 1), хотя в целом и в этом случае ВП является более активным.

Значения констант сополимеризации (таблица) также свидетельствуют о большей активности мономера ВП по сравнению со стереоизомерными ТМВЭП и их смесью. Согласно данным по относительным активностям, радикал ВП легко взаимодействует как со своим, так и с чужим мономером, в то время как радикалы стерео-TMBЭП предпочтительно реагируют с молекулами ВП.

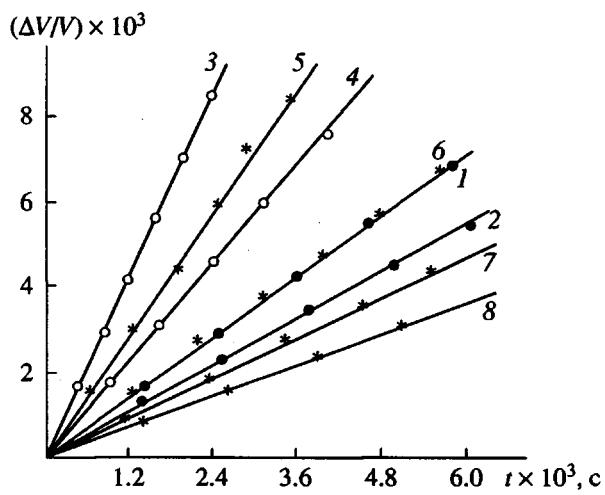


Рис. 2. Относительное изменение объема реакционной смеси во времени при сополимеризации α -TMBЭП (1, 2), β -TMBЭП (3, 4) и смеси стерео-TMBЭП (5–8) с ВП в ДМФА при исходном соотношении мономеров 90 : 10 (1, 2, 5), 75 : 25 (3, 4, 6), 50 : 50 (7) и 25 : 75 мол. % (8).

Изучение кинетики сополимеризации (рис. 2) показало увеличение скорости реакции с повышением доли стерео-TMBЭП в исходной смеси мономеров. Это, по-видимому, связано с большей активностью радикалов стерео-TMBЭП, так как общая скорость полимеризации в основном определяется активностью радикала, а не мономера. Следует также ожидать наличие реакции передачи цепи через молекулы ВП, содержащие подвижные атомы водорода. От состава исходной

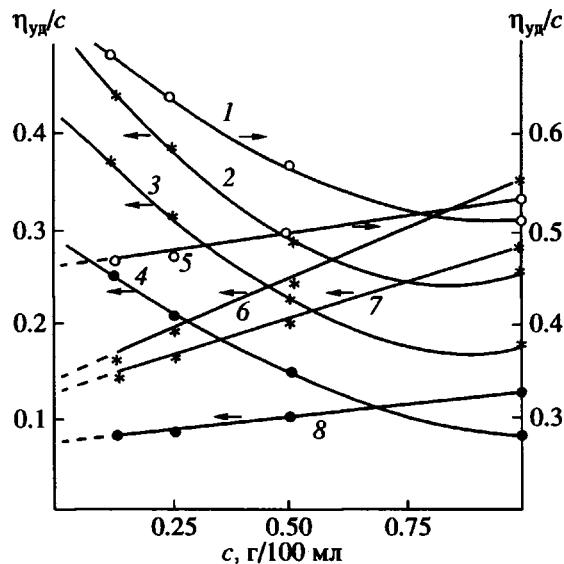


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора: 1–4 без электролита, 5–8 с добавлением KBr (0.05 N). Раствор сополимера ВП с β -TMBЭП (1, 5), со смесью стерео-TMBЭП (2, 3, 6, 7) и с α -TMBЭП (4, 8).

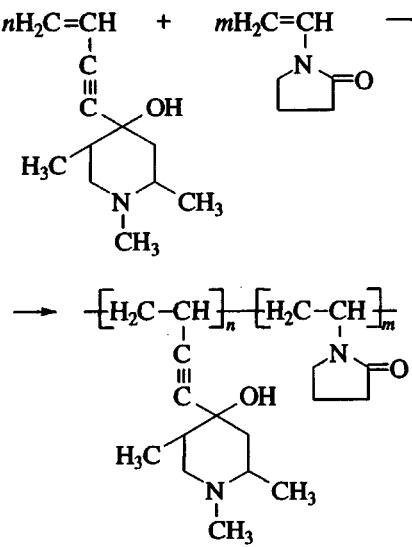
Константы сополимеризации стереоизомерных ТМВЭП (M_1) с ВП (M_2) в ДМФА ($[M_1 + M_2] : [ДМФА] = 1 : 2$ по массе, $[ДАК] = 0.2\%$ от общей массы M_1 и M_2 , $T = 333$ К)

M_1	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
α -Изомер	0.21	1.98	0.416	4.762	0.505
β -Изомер	0.64	0.82	0.525	1.562	1.219
Смесь изомеров	0.41	0.92	0.377	2.439	1.086

смеси мономеров зависит также характеристическая вязкость сополимеров (рис. 3).

Растворимость сополимеров зависит от их состава, причем лучшим растворителем является ДМФА. Измерение вязкости растворов сополимеров в ДМФА показало аномальную зависимость от концентрации (рис. 3, кривые 1–4), присущую полиэлектролитам. При добавлении низкомолекулярного электролита (0.05 N KBr) наблюдается нормальная зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов (рис. 3, кривые 5–8), что подтверждает полиэлектролитную природу сополимеров.

На основании данных элементного анализа, спектроскопических и вискозиметрических измерений схема реакции сополимеризации может быть представлена следующим образом:



Полученные данные свидетельствуют о заметном влиянии конформационного состава ТМВЭП на строение сополимера, как это имеет место при сополимеризации данного мономера с другими соединениями винилового ряда [8, 9]. Образующиеся растворимые сополимеры линейной структуры представляют определенный интерес в связи с проявлением ими полиэлектролитных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курманалиев О.Ш., Алиев Н.У., Шайхутдинов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 519.
2. Алиев Н.У., Курманалиев О.Ш., Шайхутдинов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 33. № 9. С. 41.
3. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
4. Алиев Н.У., Курманалиев О.Ш., Шайхутдинов Е.М., Журинов М.Ж., Абдукадышрова К.А. // Изв. НАН Казахстана. Сер. хим. 1993. № 3. С. 75.
5. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1992.
6. Mayo F.R., Lewis F.M. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594.
7. Езриев А.И., Брохина Э.А., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
8. Курманалиев О.Ш., Алиев Н.У., Буркеев М.Ж., Шайхутдинов Е.М. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1989. № 5. С. 75.
9. Алиев Н.У., Курманалиев О.Ш., Шайхутдинов Е.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 6. С. 89.

Radical Copolymerization of Stereoisomers of 1,2,5-Trimethyl-4-vinylethynylpiperidole-4 with N-Vinylpyrrolidone

N. U. Aliev*, E. M. Shaikhutdinov**, O. Sh. Kurmanaliev**,
S. N. Kozhabekova**, and K. A. Abdukadyrova*

* *Yasavi International Kazakh-Turkish University,
ul. Momyshuly 65, Kentau, 487090 Kazakhstan*

** *Kazakh National Technical University,
ul. Satpaeva 22, Almaty, 480013 Kazakhstan*

Abstract—Radical copolymerization of individual stereoisomers of 1,2,5-trimethyl-4-vinylethynylpiperidole-4 with N-vinylpyrrolidone was studied. Reactivity ratios were determined, and it was found that the stereoisomers show different reactivity with respect to N-vinylpyrrolidone, although their reactivity is lower as compared to N-vinylpyrrolidone. The resulting copolymers have linear structures and behave as polyelectrolytes.