

УДК 541.64:547.345

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ТРИАЛКОКСИВИНИЛСИЛАНАМИ

© 2003 г. М. Н. Горбунова, В. Д. Сурков, М. С. Федосеев

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614990 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 27.01.2003 г.

Принята в печать 16.06.2003 г.

Дилатометрическим методом исследованы кинетические закономерности радикальной сополимеризации N-винилпирролидона с триалоксивинилсиланами в среде изопропилового спирта в присутствии ДАК при 50–80°C. Изучено влияние на скорость сополимеризации состава и концентрации исходной мономерной смеси, сомономеров, инициатора и температуры.

Полимеры N-винилпирролидона (ВП) находят широкое применение в технике, медицине, в производстве косметических средств, в фармацевтической промышленности и сельском хозяйстве. Столь высокий спрос обусловлен тем, что ПВП растворим в воде и многих органических растворителях, способен к комплексообразованию с широким рядом неорганических, органических и биологических объектов, обладает свойствами биосовместимости и иммуноинертности [1, 2]. Все это стимулирует поиск новых полимеров на основе ВП путем сополимеризации с другими полифункциональными мономерами. С нашей точки зрения особенно интересны в этом плане сополимеры с лабильной аллоксисилильной группировкой, способной к дальнейшим полимераналогичным превращениям.

Цель настоящей работы – разработка метода синтеза сополимеров ВП с триалоксивинилсиланами (ТАВС) и изучение кинетических закономерностей реакции сополимеризации ВП с ТАВС. В качестве объектов исследования были выбраны триметоксивинилсилан (ТМВС), триэтоксивинилсилан (ТЭВС) и *трис*-(2-метоксиэтокси) винилсилан (ТМЭВС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВП фирмы “Lancaster” очищали перегонкой в вакууме, собирая фракцию с $T_{\text{кип}} = 65^{\circ}\text{C}/199 \text{ Па}$, $n_D^{20} = 1.5117$.

E-mail: cheminst@mpm.ru (Горбунова Марина Николаевна).

ТАВС очищали перегонкой в вакууме ТМВС – $T_{\text{кип}} = 122^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.390$; ТЭВС – $T_{\text{кип}} = 63^{\circ}\text{C}/2.66 \text{ кПа}$, $n_D^{20} = 1.396$; ТМЭВС – $T_{\text{кип}} = 162^{\circ}\text{C}/2.66 \text{ кПа}$, $n_D^{20} = 1.427$.

ДАК квалификации х.ч. использовали без дополнительной очистки.

Методика синтеза и техника эксперимента аналогичны описанным в работе [3]. Скорость сополимеризации измеряли методом дилатометрии. Конверсию x (%) рассчитывали из соотношения

$$x = (\Delta V/mK) \times 100,$$

где ΔV – изменение объема реакционного раствора, мл; m – суммарная масса мономеров в дилатометре, г; K – фактор контракции, мл/г.

Фактор контракции рассчитывали по формуле

$$K = 1/d_m - 1/d_c$$

Здесь d_m и d_c – соответственно плотность смеси мономеров и сополимера при температуре реакции.

Начальную скорость v_0 рассчитывали исходя из начальных участков кинетических кривых (до конверсии $\leq 5\%$).

Сополимеры осаждали из ацетона в диэтиловый эфир, фильтровали, промывали диэтиловым эфиром и сушили при 45°C до постоянной массы.

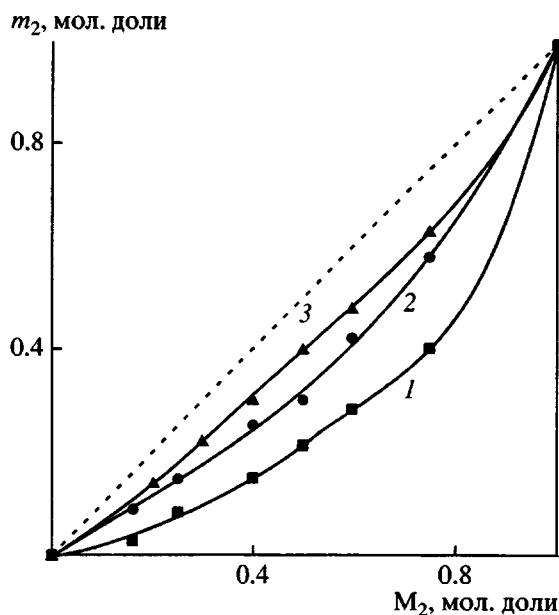


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров ВП с ТАВС от состава мономерной смеси: m_2 – содержание звеньев ТАВС в сополимере, M_2 – содержание ТАВС в мономерной смеси. Здесь и на рис. 2 и 3: 1 – ТМВС, 2 – ТЭВС, 3 – ТМЭВС.

Состав сополимеров ВП с ТАВС устанавливали по данным элементного анализа на азот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграмма зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси представлена на рис. 1. Как видно, ВП образует с ТАВС (M_2) сополимеры, обогащенные звеньями ВП по сравнению с составом исходной смеси мономеров.

По методам Файнемана–Росса [4] и Келена–Тюдеша [5] рассчитаны кинетические параметры активности мономеров в реакции радикальной сополимеризации и параметры Алфрея–Прайса Q – e (табл. 1).

Найденные значения r_1 и r_2 для реакции сополимеризации ВП с ТАВС указывают на то, что в данных системах ВП характеризуется более высокой реакционной способностью и присоединяется предпочтительно к собственному радикалу, а ТАВС присоединяется к чужому радикалу растущей полимерной цепи. В результате образуется сополимер, в котором звенья ТАВС отделены друг от друга несколькими звеньями ВП, а при концентрации ТАВС в исходной мономерной

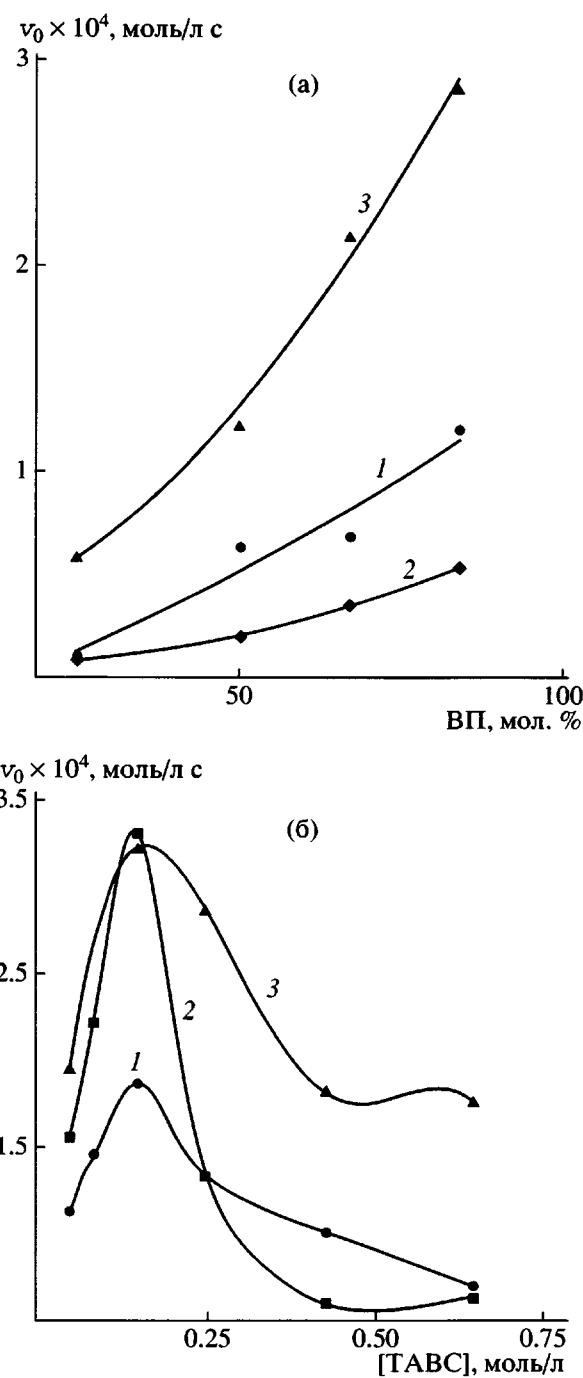


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации ВП с ТАВС в изопропаноле от соотношения мономеров (а) и от концентрации ТАВС (б): а – $[ВП] + [ТАВС] = 1.3$ моль/л; б – $[ВП] = 1.9$ моль/л.

смеси более 50 мол. % можно обнаружить тенденцию к чередованию (табл. 2).

Влияние природы мономеров на скорость сополимеризации видно из рис. 2. Увеличение доли ВП в смеси мономеров (рис. 2а) приводит к повы-

Таблица 1. Константы относительной активности триалкоксивинилсиланов (M_2) в реакции радикальной сополимеризации с ВП (M_1)

M_2	Метод Файнемана–Росса		Метод Келена–Тюдеша		Q_2^*	e_2^*
	r_1	r_2	r_1	r_2		
TMBC	3.646	0.211	3.757	0.217	0.022	-0.690
TЭВС	1.868	0.369	1.886	0.382	0.038	-0.560
TMЭВС	1.495	0.582	1.449	0.541	0.055	-0.646

* $Q_1 = 0.14$; $e_1 = -1.14$ [6].

Таблица 2. Значения среднестатистической длины последовательностей звеньев ВП ($L_{\text{ВП}}$) и ТАВС ($L_{\text{ТАВС}}$) для сополимеров различного состава, вычисленные по методу [7] ($L_{\text{ТАВС}} = 1$)

Содержание ВП, мол. %		$L_{\text{ВП}}$
в исходной смеси	в сополимере	
Сополимеризация с TMBC		
84	97	32.0
75	92	11.5
67	89	8.0
50	80	4.0
25	60	1.5
Сополимеризация с TЭВС		
84	91	10.0
75	85	5.5
67	80	4.0
50	70	2.0
25	43	0.75
Сополимеризация с TMЭВС		
80	86	6.0
70	78	3.5
50	60	1.5
40	52	1.0
25	37	0.6

шению скорости сополимеризации, а для ТАВС концентрационная зависимость скорости имеет экстремальный характер (рис. 2б), что, вероятно, связано с ростом скорости обрыва при увеличении концентрации винилсилана. Аналогичную зависимость наблюдали при сополимеризации ВП с *трис*-(trimетилсилокси)в vinylsilanom [8]. В интервале концентраций ТАВС 0.05–0.15 моль/л концентрационная зависимость скорости в логарифмических координатах прямолинейна. При этом порядок реакции по ТАВС равен 0.46 (TMBC), 0.69 (TЭВС) и 0.45 (TMЭВС).

Влияние концентрации ВП на скорость сополимеризации изучали в интервале 1.0–2.5 моль/л. В логарифмических координатах зависимость начальной скорости сополимеризации от концентрации ВП прямолинейна для всех изученных

ТАВС. Порядок реакции по ВП равен 1.18 (TMBC), 1.08 (TЭВС), 1.44 (TMЭВС). В исследованном интервале концентраций ВП не наблюдалось аномальных кинетических эффектов, свойственных полимеризации ВП в алифатических спиртах при варьировании его концентрации в очень широких пределах [9].

Влияние концентрации инициатора ДАК на сополимеризацию оценивали в интервале $[ДАК] = 0.004–0.015$ моль/л. Увеличение концентрации инициатора приводило к росту скорости реакции. Порядок реакции по ДАК следующий: 0.5 (TMBC), 0.45 (TЭВС), 0.55 (TMЭВС).

Влияние температуры на сополимеризацию оценивали в интервале 50–80°C. Как и следовало ожидать, с повышением температуры значения

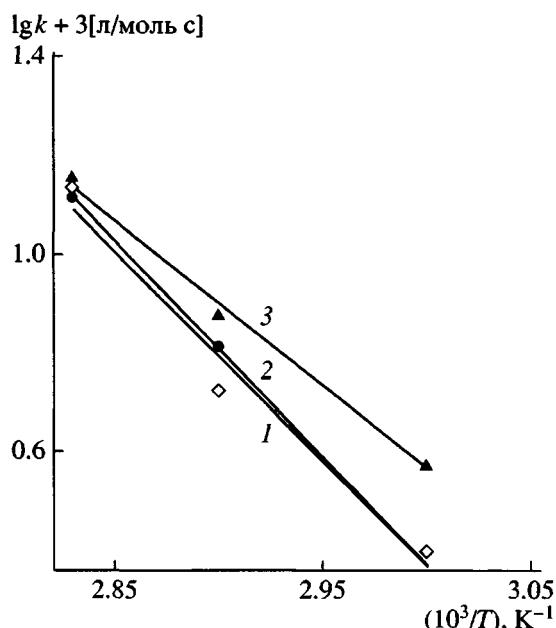


Рис. 3. Зависимость константы начальной скорости сополимеризации ВП с ТЭВС от обратной температуры.

скорости возрастают. В координатах уравнения Аррениуса экспериментальные данные являются линейными (рис. 3) и соответствуют эффективной суммарной энергии активации в реакции с

ТМВС 82.8 кДж/моль, с ТЭВС – 83.6 кДж/моль, с ТМЭВС – 65.6 кДж/моль, что согласуется с теоретическими представлениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
- Кириш Ю.П. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
- Горбунова М.Н., Сурков В.Д., Федосеев М.С. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 9. С. 1559.
- Finemann M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 269.
- Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
- Спирин Ю.Л. Реакции полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977. С. 42.
- Гиндин Л.М., Абкин А.Д., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 56. № 2. С. 177.
- Pike R.M., Bailey D.L. // J. Polym. Sci. 1956. V. 22. P. 55.
- Ушакова В.Н., Панарин Е.Ф., Лелюх А.И., Кирюхин Д.П., Мунихес В.М. // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. № 3. С. 216.

Synthesis of N-Vinylpyrrolidone Copolymers with Trialkoxyvinylsilanes

M. N. Gorbunova, V. D. Surkov, and M. S. Fedoseev

Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul Lenina 13, Perm, 614990 Russia

Abstract—The kinetics of AIBN-initiated free-radical copolymerization of N-vinylpyrrolidone with trialkoxymethylsilanes in isopropyl alcohol at 50–80°C was studied by dilatometry. The effects of the composition and concentration of the monomer feed, the nature of comonomers and the initiator, and temperature were examined.