

УДК 541.64:542.952

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ МАЛЕИМИДАМИ

© 2004 г. М. Н. Горбунова, В. Д. Сурков, О. А. Семенова, А. Г. Толстиков

Институт технической химии Уральского отделения

Российской академии наук

614990 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 24.11.2003 г.

Принята в печать 03.03.2004 г.

Изучена радикальная сополимеризация N-винилпирролидона с N-фенил- и N-(*n*-карбоксифенил)малеимидами в массе и в среде органических растворителей в области малых конверсий. Исследованы кинетические закономерности реакций, установлен состав, определены эффективные константы сополимеризации и изучены некоторые свойства сополимеров.

Известно, какое важное практическое значение имеют в настоящее время полимеры и сополимеры на основе малеимидов. Они характеризуются высокой термостойкостью в изделиях конструкционного, электроизоляционного, приборотехнического назначения [1–4]. С учетом ценных качеств поливинилпирролидона [5, 6] можно ожидать проявления полезных свойств и в случае сополимеров N-винилпирролидона. Изучение его сополимеризации с малеимидами имеет и самостоятельный научный интерес. Важен, в частности, вопрос о возможности донорно-акцепторного взаимодействия между электронодонорными молекулами N-винилпирролидона (**ВП**) и электроноакцепторными молекулами малеимидов и его влияния на кинетику и механизм радикальной полимеризации.

Цель настоящей работы – разработка метода синтеза сополимеров ВП с N-замещенными малеимидами и изучение кинетических закономерностей реакции сополимеризации. В качестве объектов исследования были выбраны N-фенилмалеимид (**ФМИ**) и N-(*n*-карбоксифенил)малеимид (**КФМИ**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВП фирмы “Lancaster” очищали перегонкой в вакууме, используя фракцию с $T_{\text{кип}} = 65^{\circ}\text{C}/200 \text{ Па}$, $n_D^{20} = 1.5117$.

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

ФМИ и КФМИ синтезировали по методике [7] с заменой эфира на ацетон в качестве растворителя. Характеристика полученных имидов представлена в табл. 1.

ДМАА, ДМФА, ДАК квалификации х.ч. использовали без дополнительной очистки.

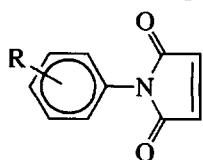
Сополимеры получали радикальной полимеризацией в массе или ДМАА при 60–70°C в присутствии ДАК. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из растворов в хлороформе в этиловый спирт (ФМИ) и из растворов в ДМАА в воду (КФМИ). После фильтрования и промывания осадителем полимеры сушили в вакууме при 70°C до постоянной массы. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа на азот (ФМИ) и аналитическим титрованием карбоксильных групп раствором NaOH в растворе ДМФА (КФМИ).

Эффективные константы сополимеризации рассчитывали по методу Файнемана–Росса [8] и Келена–Тюдеша [9].

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом в растворе ДМФА в присутствии ДАК [10]. Начальную скорость v_0 рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых (до конверсии ≤5%).

Вязкость 1%-ных растворов сополимеров измеряли в вискозиметре Оствальда (ДМАА, 298 K). Дериватографические измерения осуществляли на дериватографе Q-1500 при скорости нагревания 10 град/мин.

Таблица 1. Характеристика N-арилмалеимидов



R	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	УФ-спектр, $\lambda_{\text{max}}, \text{нм} (\epsilon)$	ИК-спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$		$\delta_{\text{H}}, \text{м.д.}$	
				C=O	CH=CH	CH=CH	Ar
H	65	83	216 (24820) 305 (430)	1700	1590	7.11	7.26–7.45
n-COOH	77	240	217 (27660)	1710 1680	1600	7.16	7.44–8.02

Таблица 2. Параметры реакционной способности мономеров в реакции сополимеризации с ВП (M_1)

M_2	По Файнеману–Росса*		По Келену–Тюдешу		$r_1 r_2^{**}$	Q_2^{**}	e_2^{**}
	r_1	r_2	r_1	r_2			
ФМИ	0.202	0.347	0.180	0.395	0.0711	0.122	0.486
n-КФМИ	0.184	0.522	0.181	0.504	0.0912	0.052	-0.407

* Рассчитаны по симметричным уравнениям [11].

** В расчете использовали $Q_1 = 0.14$, $e_1 = -1.14$ для ВП [12] и r_1 и r_2 , полученные по методу Келена–Тюдеша.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре "MERCURY plus 300" с рабочей частотой 300 и 75.46 МГц соответственно. В качестве растворителя использовали ДМСО- d_6 , внутренним стандартом служил ГМДС. ИК-спектры

записывали на спектрометре "Specord IR-75" в микрослое, УФ-спектры – на спектрометре СФ-46.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование сополимеризации ВП с ФМИ и КФМИ в области малых конверсий в растворе ДМАА в присутствии ДАК показало, что образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение звеньев в цепи. Зависимость состава сополимеров от состава исходных смесей представлена на рис. 1. Значения эффективных констант сополимеризации, рассчитанные по методам Файнемана–Росса и Келена–Тюдеша, и параметры Алфрея–Прайса Q – e приведены в табл. 2.

Видно, что на кривых состава сополимеров имеются "азеотропные точки"; состав сополимера соответствует составу исходной мономерной смеси в области 57.5 мол. % ФМИ и 62.3 мол. % КФМИ. Для этих систем реакции между разнородными радикалами и мономерами протекают легче, чем между однородными. Значения произведений констант сополимеризации значительно меньше единицы (табл. 2), что свидетельствует о высокой тенденции сомономерных звеньев к чередованию.

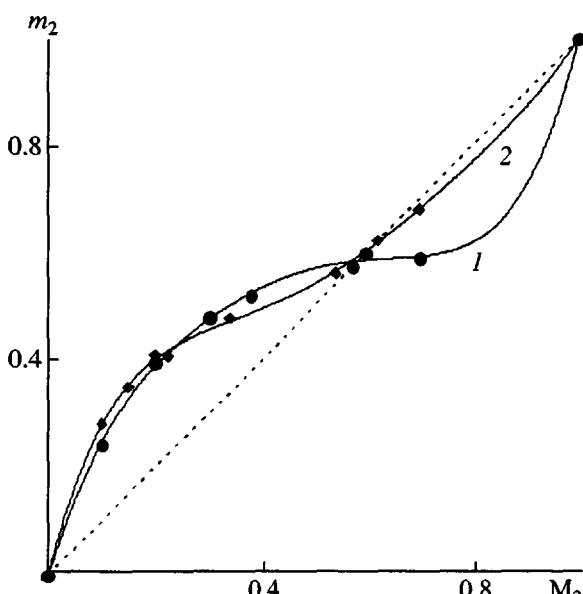


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров ВП с малеимидами (M_2) от состава мономерной смеси: 1 – ФМИ, 2 – КФМИ.

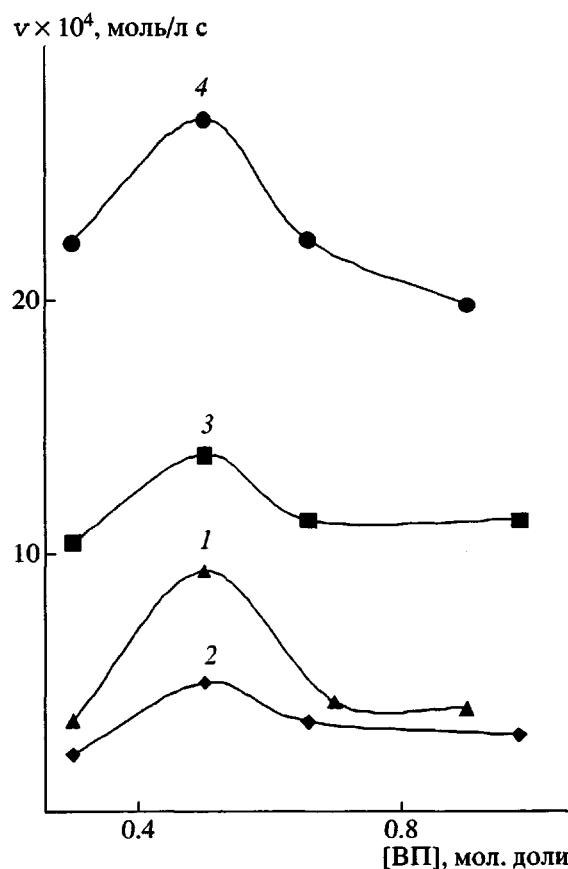


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации ВП с малеимидами в ДМФА от содержания ВП в исходной смеси: 1 – ФМИ, $[VPI] + [ФМИ] = 0.5$ моль/л; 2–4 – КФМИ, $[VPI] + [КФМИ] = 0.5$ (2), 1.5 (3) и 2.5 моль/л (4).

При проведении сополимеризации в ДМФА на начальных степенях превращения наблюдается экстремальная зависимость скорости реакции от соотношения мономеров с максимумом при их эквимольном соотношении (рис. 2). Отклонения соотношения мономеров от эквимольного как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения, понижают скорость реакции. Выход сополимера понижается с ростом содержания малеимида в исходной смеси.

В результате кинетических исследований установлено, что в изученных системах соблюдается обычный для радикальной полимеризации половинный порядок реакции по инициатору, а порядок реакции по мономеру (при их эквимольном соотношении) равен единице.

Влияние температуры на скорость сополимеризации оценивали в интервале 50–80°C. Как и следовало ожидать, с повышением температуры значения скорости возрастают, а при 50°C сопо-

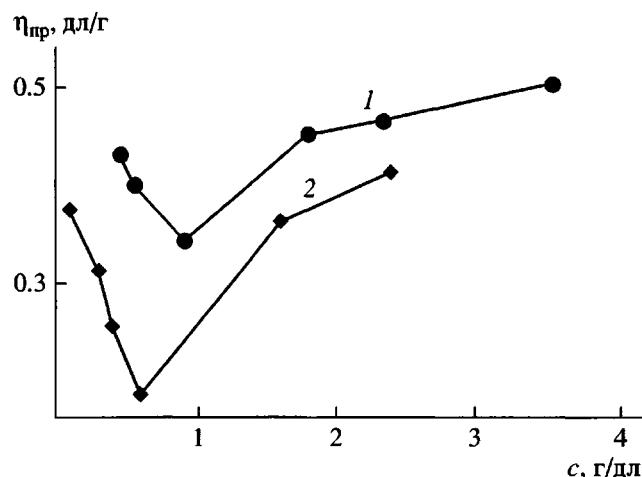


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости сополимеров КФМИ от концентрации в DMAA с 0.4 N LiCl. Содержание звеньев КФМИ в сополимере 48.47 (1) и 21.39 мол. % (2).

лимеризация ВП с малеимидами практически не идет. Низкое значение общей энергии активации процесса (59.5 ± 5 кДж/моль), определенной графическим методом из аррениусовой зависимости, является подтверждением влияния на протекание реакции донорно-акцепторного взаимодействия.

Исследование строения образующихся сополимеров проводили методом ЯМР ^{13}C , ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии. Анализ значений хим. сдвигов сигналов спектров ЯМР ^{13}C сополимеров подтвердил строение полученных сополимеров.

Синтезированные сополимеры представляют собой белые или желтоватые аморфные порошки, растворимые в полярных растворителях (DMAA, DMSO). Сополимер ВП с ФМИ растворим также в хлороформе, а сополимер ВП с КФМИ растворяется в водной щелочи.

Таблица 3. Значения приведенной вязкости (DMAA, 298 K) сополимеров ВП с малеимидами M_2 (70°C, 3 ч, DMAA)

M_2	Мольная доля звеньев m_2 в сополимере	η_{n_p} , дL/g
ФМИ	0.30	0.73
	0.40	0.75
	0.53	0.68
КФМИ	0.30	0.39*
	0.55	0.46*

* В растворе с 0.4 N LiCl.

Таблица 4. Температуры начала интенсивного разложения ФМИ, КФМИ, ПВП и сополимеров ВП с малеимидами

Вещество	Содержание звеньев малеимида в сополимерах, мол. %	Температура начала интенсивного разложения, К
ФМИ	—	603
КФМИ	—	623
ПВП	—	423
Сополимер ВП с ФМИ	42.0	513
Сополимер ВП с КФМИ	42.0	533
	39.5	531
	32.5	513
	25.1	508

Вязкость растворов сополимеров зависит от условий синтеза, определяющих ММ и соотношение мономерных звеньев в полимерной цепи (табл. 3). Приведенная вязкость сополимеров ВП с ФМИ, полученных в массе, значительно ниже, чем в среде ДМАА. Вязкость сополимеров ВП с ФМИ уменьшается также с увеличением концентрации инициатора.

Аналогичная картина наблюдается и для сополимеров с КФМИ (табл. 3). Зависимость приведенной вязкости сополимеров в растворе ДМАА от концентрации проявляет тенденцию к возрастанию при разбавлении раствора, что характерно для полиэлектролитов (рис. 3).

Термостойкость сополимеров ВП с малеимидами выше, чем поливинилпирролидона, причем с увеличением содержания звеньев малеимида она растет. Термическая стойкость сополимеров ВП с ФМИ немного ниже, чем сополимеров ВП с КФМИ (табл. 4).

Таким образом, проведенные исследования показали, что изученные малеимиды образуют с N-винилпирролидоном сополимеры с высокой склонностью сомономерных звеньев к чередованию, что можно объяснить различием донорно-акцепторных свойств мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю.А., Мийченко И.П. // Пласт. массы. 1992. N 5. С. 56.
2. Charanda R., Rajabi L. // J. Macromol. Sci., Chem. 1997. V. 37. № 1. P. 61.
3. А.с. 747864 СССР // Б.И. 1980. № 26. С. 101.
4. Пат. 63-99220 Япония.
5. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
6. Кирил Ю.П. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
7. Кава М., Дина А., Мут К., Митчелл М. Синтезы органических препаратов. М.: Мир, 1964. Сб. 12. С. 161.
8. Finemann M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 269.
9. Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
10. Горбунова М.Н., Сурков В.Д., Федосеев М.С. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 10. С. 1765.
11. Езрилев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
12. Спирин Ю.Л. Реакции полимеризации. Киев: Нaukova dumka, 1977. С. 42.

Synthesis of N-Vinylpyrrolidone Copolymers with N-Substituted Maleimides

M. N. Gorbunova, V. D. Surkov, O. A. Semenova, and A. G. Tolstikov

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

Abstract—The free-radical copolymerization of N-vinylpyrrolidone with N-phenyl- and N-(*p*-carboxyphenyl)maleimides was investigated at low conversions in bulk and in organic solvents. The kinetic laws of reactions were studied, the effective reactivity ratios and composition of the resulting copolymers were determined, and some properties of the copolymers were examined.