

УДК 678-13:678(744+746)

**КОМПОЗИЦИОННАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ  
СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА  
С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**

*B. A. Агасандян, Л. Г. Кудрявцева,  
А. Д. Литманович, В. Я. Штерн*

Сополимеры N-винилпирролидона (ВП) с винилацетатом (ВА) могут служить одним из исходных продуктов для синтеза лекарственных препаратов на основе сополимеров-кровезаменителей [1]. При изготовлении таких препаратов весьма существенно, чтобы исходный сополимер был в достаточной степени однородным как по составу, так и по молекулярному весу. Наиболее общим методом получения однородных по составу сополимеров является синтез в проточном реакторе идеального смешения [2]. Кроме того, полученный в этих условиях сополимер должен иметь также более узкое молекулярновесовое распределение по сравнению с образцами, синтезированными в статических условиях [3].

В этой работе сравнивается неоднородность по составу (композиционная неоднородность) и молекулярному весу (молекулярная неоднородность) двух образцов сополимеров ВП — ВА, один из которых получен в проточном реакторе, а другой — в статических условиях. Оба образца были получены при достаточно глубокой и почти одинаковой конверсии и имели весьма близкие средние характеристики: мольную долю ВП в сополимере ( $\alpha$ ) и характеристическую вязкость  $[\eta]$ .

**Экспериментальная часть**

Синтез образца сополимера ВП — ВА в статических условиях проводили в растворе в изопропиловом спирте, в атмосфере азота при  $70^\circ$  в течение 1,5 час. Концентрация мономерной смеси в растворе  $\sim 24$  об. %. Мольный состав исходной смеси мономеров ВП : ВА = 0,32 : 0,68. Исходная концентрация динитрила азоизомасляной кис-

**Средний состав ( $\alpha$ ) и характеристические вязкости ( $[\eta]$ ) фракций сополимеров, полученных в проточном реакторе (числитель) и в статических условиях (знаменатель)**

Характеристика сополимера	$m$	$n$		
		1	2	3
$\alpha$	<i>a</i>	0,530/0,515	0,530/0,430	0,510/0,335
	<i>b</i>	0,555/0,630	0,530/0,480	0,530/0,410
	<i>c</i>	0,555/0,650	0,530/0,515	0,530/0,465
	<i>d</i>	0,535/0,625	0,545/0,590	0,520/0,505
$[\eta]$	<i>a</i>	0,150/0,200	0,125/0,120	0,090/0,080
	<i>b</i>	0,135/0,200	0,115/0,110	0,090/0,075
	<i>c</i>	0,130/0,155	0,110/0,105	0,085/0,075
	<i>d</i>	0,110/0,125	0,085/0,090	0,070/0,050

лоты  $\sim 10^{-1}$  моль/л смеси мономеров. Условия синтеза образца в проточном реакторе, а также методики очистки реагентов и выделения сополимеров описаны в работе [4]. Средние характеристики синтезированных сополимеров: а) в проточном реакторе: конверсия 69,5 вес.%,  $[\eta] = 0,11$  дЛ/г,  $\alpha = 0,53$ ; б) в статических условиях: конверсия 68,2 вес.%,  $[\eta] = 0,12$  дЛ/г,  $\alpha = 0,525$ .

Для характеристики композиционной и молекулярной неоднородности неразделенных сополимеров использовали метод перекрестного фракционирования [5]. Выбор этого метода обусловлен его наибольшей эффективностью по сравнению с последовательным осаждением или разветвленным фракционированием [6, 7].

Выбор наиболее эффективных систем осадитель — растворитель для перекрестного фракционирования был сделан на основе изучения зависимости порога осаждения  $\gamma^*$  (объемная доля осадителя в растворе в момент помутнения) от состава сополимера  $\alpha$ .

В соответствии с требованиями методики выбора систем осадитель — растворитель для фракционирования сополимеров [8] зависимость  $\gamma^*$  —  $\alpha$  изучали на достаточно высокомолекулярных (мол. вес  $10^5$ ) и однородных по составу образцах, полученных сополимеризацией при конверсии 2—3%.

В результате предварительных экспериментов для фракционирования были отобраны системы серный эфир — ацетон и *n*-гексан — изопропиловый спирт.

Как видно из рис. 1, в интересующей нас области  $\alpha \sim 0,5$  с увеличением  $\alpha$   $\gamma^*$  достаточно резко падает в первой системе и растет во второй. Таким образом, эта пара систем удовлетворяет требованиям метода перекрестного фракционирования.

Сополимеры разделяли сначала на три фракции в системе серный эфир — ацетон. Затем каждую промежуточную фракцию разделяли в системе *n*-гексан — изопропиловый спирт. Фракционирование проводили при 24° в соответствии с общепринятой методикой [9].

Все выделенные фракции переосаждали из раствора изопропилового спирта в серный эфир, после чего осадки растворяли в воде и подвергали лиофильной сушке.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли в воде при 25°. Состав фракций определяли при помощи интерферометра ИТР-2. Все измерения проводили в растворе в метаноле при концентрации исследуемых образцов 0,01 г/см<sup>3</sup> при 20°. Разность между показателями рефракции  $R$  растворов гомополимеров ВП и ВА составляет  $\Delta R = 7,4 \cdot 10^{-4}$ . Состав сополимера определяли по величине  $R$ , учитывая линейную зависимость между составом сополи-

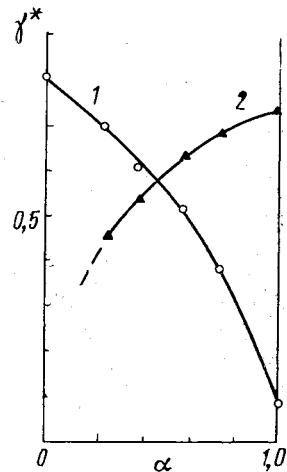


Рис. 1. Зависимость порога осаждения  $\gamma^*$  от состава сополимера  $\alpha$  для систем:

1 — серный эфир — ацетон; 2 — *n*-гексан — изопропиловый спирт

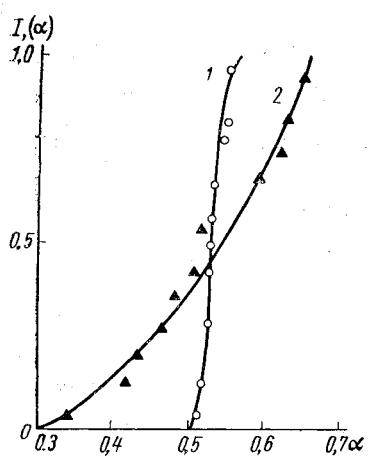


Рис. 2

Рис. 2. Интегральные кривые композиционного распределения для сополимеров ВП — ВА, полученных в проточном реакторе (1) и в статических условиях (2)

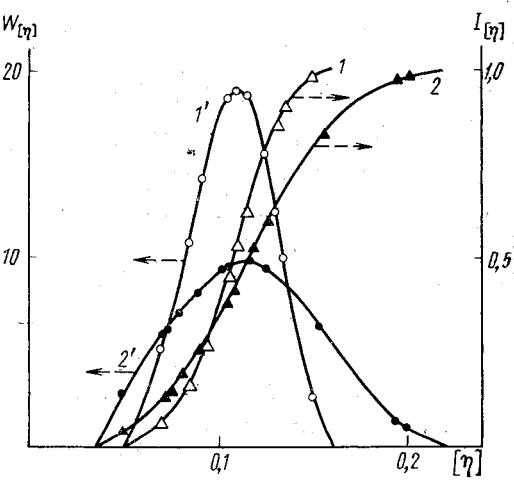


Рис. 3

Рис. 3. Интегральные  $I_{[\eta]}$  и дифференциальные  $W_{[\eta]}$  кривые распределения по характеристической вязкости  $[\eta]$  для сополимеров ВП — ВА, полученных в проточном реакторе (1, 1') и в статических условиях (2, 2')

мера и показателем рефракции; относительная ошибка в определении состава фракций  $\pm 3\%$ .

Данные по составу и характеристической вязкости фракций приведены в таблице ( $n = 1, 2, 3$  — индекс промежуточной фракции,  $m = a, b, c, d$  — индекс конечной фракции).

### Результаты и обсуждение

По данным таблицы построены кривые интегрального композиционного распределения  $I_\alpha$  образцов сополимера, полученных в проточном реакторе и в статических условиях (рис. 2). Кривые  $I_\alpha$  построены в предположении, как это обычно приходится делать, что перекрывание кривых дифференциального композиционного распределения для фракций сравнительно невелико [6].

Для оценки молекулярной неоднородности исследуемых образцов были использованы кривые интегрального  $I_{[\eta]}$  и дифференциального  $W_{[\eta]}$  распределения по характеристической вязкости, так как данные о зависимости между  $[\eta]$  и молекулярным весом для сополимеров ВП — ВА различного состава отсутствуют. Кривые  $I_{[\eta]}$  и  $W_{[\eta]}$  были построены способом Тунга [10] (рис. 3).

Как видно из рис. 2 и 3, сополимер, полученный в проточном реакторе, имеет значительно более высокую композиционную и молекулярную однородность, чем образец, полученный в статических условиях.

### Выводы

Исследованы образцы сополимера N-винилпирролидона с винилацетатом, синтезированные в проточном реакторе идеального смешения и в статических условиях и имеющие одинаковые средние характеристики (характеристическую вязкость и состав) при конверсиях до 70 вес. %. С помощью перекрестного фракционирования показано, что образец, полученный в проточном реакторе, значительно более однороден по составу и по молекулярному весу, чем образец, полученный в статических условиях.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева, АН СССР

Поступила в редакцию  
7 XII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Синтетические полимеры лекарственного назначения, Медгиз, 1962.
2. F. T. Wall, C. J. Delbeck, R. E. Florin, J. Polymer Sci., 9, 177, 1952.
3. K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 43, 648, 1947.
4. В. А. Агасандян, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Кинетика и катализ, 8, 773, 1967.
5. A. I. Rosenthal, B. B. White, Industr. and Engng Chem., 44, 2693, 1952.
6. А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 130.
7. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., А9, 18, 1967.
8. А. Д. Литманович, Диссертация, 1963.
9. П. У. Аллен, Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961.
10. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 20, 495, 1956.

### COMPOSITION AND MOLECULAR INHOMOGENEITY OF COPOLYMERS OF N-VINYLPYRROLIDONE WITH VINYLACETATE

V. A. Agasandyan, L. G. Kudryavtseva, A. D. Litmanovich,  
V. Ya. Shtern

#### Summary

Samples of copolymer of N-vinylpyrrolidone with vinylacetate in flow reactor of ideal mixing and in static conditions with equal average characteristics (limiting viscosity number and composition) of conversions to 70% were investigated. By means of cross fractionation the sample obtained in flow reactor is shown to be more homogeneous both in composition and in molecular weight than the one obtained in static conditions.