

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Докл. АН СССР, **162**, 370, 1965.
2. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., **A9**, 2275, 1967.
3. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, **134**, 134, 1960.
4. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., **5**, 1388, 1963.

УДК 541.64:678.55.678.746

## СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЕКСТРАНА И ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА

*О. П. Лалетина, А. Д. Вирник, З. А. Роговин*

Полимеры, обладающие ионообменными свойствами, находят широкое применение в медицине и биологии для регулирования содержания ионов металлов в организме и для дезинтоксикации [1—3]. До настоящего времени для указанных целей использовали нерастворимые в воде полимеры, что существенно ограничивало их применение в медицине. Значительный интерес может представить использование для этих целей, содержащих различные ионогенные и комплексообразующие группы водорастворимых производных декстрана, который является одним из наиболее распространенных кровезаменителей.

Таблица 1

**Влияние условий реакции на состав привитого сополимера декстрана и ПМВП,  
молекулярный вес и число привитых цепей\***  
(Окислительно-восстановительная система декстран — Ce<sup>4+</sup>)

Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, мин.	Концентрация МВП, моль/л	Концентрация ионов, [Ce <sup>4+</sup> ] · 10 <sup>3</sup> , моль/л	Состав привитого сополимера, %		Мол. вес ПМВП	Число привитых цепей на 1 макромолекулу декстрана
				ПМВП	декстранин		
25	5	0,4	3,0	10,6	89,4	3700	1,60
25	10	0,4	3,0	11,2	88,8	3700	1,60
25	20	0,4	3,0	10,2	89,8	3700	1,60
25	30	0,4	3,0	10,4	89,6	3700	1,60
15	10	0,4	3,0	10,3	89,7	6450	0,88
10	10	0,4	3,0	9,0	91,0	9460	0,52
25	10	0,4	1,5	11,0	89,0	6100	1,00
25	10	0,4	4,5	10,7	89,3	2200	2,72
25	10	1,6	3,0	13,6	86,4	5200	1,51

\* Концентрация декстрана 10%; концентрация HClO<sub>4</sub> 1,5 моль/л.

Для получения производных декстрана, содержащих анионообменные группировки, мы считали целесообразным синтезировать привитые сополимеры декстрана с поли-2-метил-5-винилпиридином (ПМВП), который, как известно, обладает анионообменными свойствами и образует комплексы с некоторыми металлами.

При использовании привитых сополимеров декстрана и ПМВП для инъекций существенную роль должен играть молекулярный вес привитого полимера, так как при слишком высоком молекулярном весе возможно его

отложение в различных органах, что может вызвать нарушение их нормальной деятельности. Учитывая необходимость осуществления синтеза привитых сополимеров декстрана и ПМВП без одновременного получения гомо-ПМВП, а также регулирования длины привитой цепи для инициирования реакции привитой сополимеризации, использовали окислительно-восстановительные системы, в которых восстановителем являлись макромолекулы декстрана или модифицированного декстрана, содержащего ароматические аминогруппы, а окислителем — соединения четырехвалентного церия или пятивалентного ванадия.

Предварительные опыты, проведенные нами, показали, что привитый сополимер декстрана и ПМВП, так же как и привитый сополимер целлюлозы и ПМВП [4], может быть синтезирован только при использовании хлорной кислоты для растворения церийаммонийсульфата. При проведении реакции в растворе в серной или азотной кислотах привитая сополимеризация не имела места.

Мы считали целесообразным исследовать условия синтеза этого сополимера и, в частности, выяснить влияние ряда факторов на состав образующихся продуктов, молекулярный вес и число привитых цепей.

Для характеристики состава полученных продуктов определяли содержание азота по методу Дюма и ионообменную емкость по 0,1 н. соляной кислоте.

Для выделения привитых цепей ПМВП был использован метод гидролиза, применяющийся при выделении привитых цепей из сополимеров целлюлозы. Молекулярный вес выделенного ПМВП определяли по содержанию альдегидных групп, находящихся в связанных с выделенными привитыми цепями глюкозных остатках, а также вискозиметрическим методом в абсолютном диметилформамиде при 25°. Молекулярный вес рассчитывали, используя зависимость [5]:

$$[\eta] = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,75}$$

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что реакция привитой сополимеризации заканчивается практически полностью в течение 5 мин. Полученный продукт содержит около 10% привитого ПМВП с молекулярным весом 3700. Необходимо отметить, что при синтезе привитого сополимера целлюлозы и ПМВП, проводимом в аналогичных условиях в гетерогенной среде, получается продукт, содержащий около 10% привитого ПМВП с молекулярным весом привитой цепи 352 000, а молекулярный вес гомо-ПМВП, синтезированного с использованием окислительно-восстановительной системы глюкоза — Ce<sup>4+</sup>, составляет 3000.

Состав образующегося привитого сополимера при прочих равных условиях зависит от температуры реакции. При повышении температуры реакции с 10 до 25° число привитых цепей возрастает в 3 раза, их молекулярный вес понижается в 2,5 раза, а содержание привитого ПМВП возрастает незначительно.

При увеличении концентрации ионов церия в растворе состав привитого сополимера практически не изменяется, молекулярный вес привитого ПМВП уменьшается, а число привитых цепей возрастает. Этот факт подтверждает полученные при исследовании синтеза привитых сополимеров целлюлозы данные о том, что обрыв цепи при этом методе синтеза осуществляется в результате взаимодействия растущего макрорадикала с катионом окислителя.

Синтезированные с использованием соединений четырехвалентного церия привитые сополимеры декстрана и ПМВП полностью растворяются в воде. Таким образом, при использовании для инициирования реакции привитой сополимеризации соединений четырехвалентного церия можно получить привитые сополимеры декстрана и ПМВП, содержащие около 10% привитого ПМВП со сравнительно короткими боковыми цепями.

Существенный интерес представляло выяснение возможности синтеза привитого сополимера декстрана и ПМВП с более высоким содержанием привитого компонента. С этой целью для инициирования привитой сополимеризации была использована окислительно-восстановительная система, в которой восстановителем являлась макромолекула простого эфира декстрана и 4-β-оксиэтилсульфонил-2-аминоанизола ( $\gamma = 6$ ) [6], а окислителем — соединение пятивалентного ванадия.

Некоторые данные о влиянии условий реакции на состав привитых сополимеров, молекулярный вес и число привитых цепей в привитом сополимере, синтезированном по указанному методу, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние условий реакции на состав привитых сополимеров декстрана и ПМВП, молекулярный вес и число привитых цепей \*

Опыт, №	Продолжительность реакции, мин.	Температура реакции, °C	Мольное соотношение $HVO_3$ : аминогруппа	Состав привитого сополимера, %		Мол. вес ПМВП	Число привитых цепей на 1 макромолекулу декстрана
				ПМВП	декстран		
1	15	50	3,3	12,3	87,7	—	—
2	30	50	3,3	21,4	78,6	2200	6,2
3	90	50	3,3	21,4	78,6	2600	5,1
4	30	20	3,3	19,4	80,6	8000	1,5
5	30	70	3,3	22,6	77,4	1400	10,4
6	30	70	2,0	14,0	86,0	14200	0,87

\* Концентрация эфира декстрана 8,3%; концентрация  $H_2SO_4$  — 0,4 моль/л.

Как видно из приведенных данных, прививка в присутствии ванадиевой кислоты происходит медленнее; однако этим способом удается синтезировать привитые сополимеры с большим количеством привитых цепей, содержащие до 22% ПМВП от веса привитого сополимера. Молекулярный вес привитых цепей примерно такой же, как и при проведении прививки в присутствии соединений четырехвалентного церия.

При уменьшении мольного соотношения ванадиевая кислота : аминогруппа с 3,3 до 2,0 молекулярный вес привитых цепей резко возрастает.

В этом случае количества вводимой в реакцию ванадиевой кислоты, по-видимому, недостаточно для обрыва растущих цепей, и обрыв цепи может частично осуществляться в результате рекомбинации растущих макрорадикалов.

Привитые сополимеры декстрана и ПМВП, полученные при введении в реакцию 3,3 моля  $HVO_3$  на 1 аминогруппу, практически полностью растворяются в воде. При уменьшении мольного соотношения ванадиевой кислоты и аминогрупп (опыт 6) растворимая фракция привитого сополимера декстрана и ПМВП составляет примерно 50%. Нерастворимая фракция содержит около 30% привитого ПМВП с молекулярным весом 40 000.

### Методическая часть

**Синтез привитых сополимеров декстрана и ПМВП.** К раствору декстрана (или эфира декстрана и 4-β-оксиэтилсульфонил-2-аминоанизола) в воде добавляли МВП, раствор термостатировали в течение 15–20 мин. при температуре реакции, а затем при перемешивании добавляли раствор церийаммонийсульфата в хлорной кислоте (или раствор ванадиевой кислоты в серной кислоте), нагретый до той же температуры. После проведения реакции в реакционную смесь вводили гидрохинон, продукт реакции осаждали ацетоном и отфильтровывали. Для очистки полученный продукт переосаждали из воды метанолом и ацетоном и промывали метанолом. Для удаления связанный хлорной (или серной) кислоты полученные продукты обрабатывали в течение 30 мин. 0,5%-ным раствором едкого натра. Затем отмывали до нейтральной реакции трехкратным переосаждением из воды метанолом и сушили.

## Выходы

1. С целью получения водорастворимых полимеров, обладающих анионообменными свойствами, синтезированы привитые сополимеры декстрана и поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП).

2. Исследовано влияние условий проведения реакции привитой сополимеризации на количество привитого ПМВП, молекулярный вес и число привитых цепей, а также на растворимость привитых сополимеров декстрана.

3. Показано, что при проведении прививки в гомогенной среде молекулярный вес привитого ПМВП значительно ниже, чем при синтезе привитых сополимеров целлюлозы с тем же мономером.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
3 X 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Хомяков, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Успехи химии, 33, 1051, 1964.
2. И. Б. Адель, С. А. Дмитриев. Ионный обмен и его применение, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 307.
3. А. Хеменгги, Г. Фланачак, Сб. Применение ионообменных смол в медицине, Изд-во иностр. лит., 1956.
4. R. J. Simbergvich, J. R. Holker, J. Soc. Dyers and Colourist, 82, 59, 1966.
5. Ю. Г. Крижев, Диссертация, 1963.
6. А. Д. Вирник, О. П. Лалетина, М. А. Пененжик, К. И. Хомяков, З. А. Роговин, Г. Я. Розенберг, Высокомолек. соед., A10, 362, 1968.

УДК 541.64:678.769

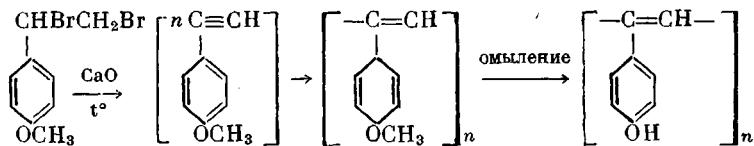
## СИНТЕЗ ПОЛИОКСИФЕНИЛВИНИЛЕНА ПО РЕАКЦИИ ДЕГИДРОГАЛОИДПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Я. М. Паушкин, С. А. Низова, В. М. Трюпина*

В последнее время проводятся исследования по использованию высокомолекулярных соединений в качестве ингибиторов самопроизвольной полимеризации непредельных соединений и как антиоксидантов для полимерных материалов [1].

С этой точки зрения определенный интерес вызывают полимеры, основная цепь которых представляет систему сопряженных связей с боковыми заместителями фенольного типа.

Нами была исследована возможность синтеза полиметоксифенилвинилена (ПМФП) по реакции дегидрогалоидполимеризации с последующим омылением его в полиоксифенилвинилен (ПОФВ):



Такой путь синтеза ПОФВ через его производное связан с тем, что реакция дегидрогалоидполимеризации идет при температурах 250—300°. Мало вероятно, что при использовании в качестве мономера  $\alpha$ ,  $\beta$ -дигром-