

**О СИНТЕЗЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА
С ПРОИЗВОДНЫМИ КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

***C. H. Ушаков, B. A. Кропачев, E. M. Лаврентьева,
K. C. Подгорская***

Ранее было сообщено о сополимерах метилолкрутонаамида с винилацетатом и виниловым спиртом [1], определены константы сополимеризации [2] и описан метод синтеза метилолкрутонаамида [3].

Сополимеры винилпирролидона с производными кротоновой кислоты представили для нас интерес как исходный материал для модификации свойств некоторых органических соединений, путем включения их в структуру полимера [4, 5].

Синтез сополимеров винилпирролидона с метилолкрутонаамидом. Сополимеры винилпирролидона (ВП) с метилолкрутонаамидом (МКА) получали при сополимеризации в блоке в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора. Количество исходного ВП во всех опытах составляло 50 г. Реакцию проводили при температуре 65–68° до получения очень вязкой, слегка текучей при нагревании массы. По окончании сополимеризации к реакционной смеси добавляли нагретый до 60° метиловый спирт для растворения сополимера. Образовавшийся сополимер ВП и МКА из раствора в метиловом спирте осаждали серным эфиром в виде хлопьев снежно-белого цвета. Осажденный и промытый на фильтре сополимер сушили в вакууме при комнатной температуре. В высушеннем сополимере определяли содержание азота полумикрометодом по Дюма и гидроксильные группы методом фталирования в растворе пиридина. На основании данных анализа рассчитывали состав сополимера в мол. %. Результаты синтеза и данные анализа приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, состав сополимера винилпирролидона и метилолкрутонаамида соответствует составу смеси исходных компонентов.

Сополимеры ВП и МКА растворяются при 20° в воде, этиловом и метиловом спиртах, в хлороформе (поливинилпирролидон в хлороформе не растворяется).

Синтез сополимеров винилпирролидона с продуктом конденсации метилолкрутонаамида и амида галловой кислоты. Для получения ненасыщенного производного галловой кислоты, способного к сополимеризации, был синтезирован продукт конденсации амида галловой кислоты с МКА. Взаимодействие МКА с амидом

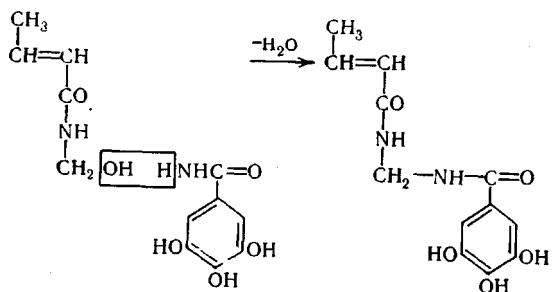
Таблица 1

Сополимеризация винилпирролидона с метилолкрутонаамидом при 65–68°

Мольное соотношение ВП:МКА	Инициа- тор, вес. %	Продолжи- тельность реакции, мин.	Выход сополими- ра, вес. %	Найдено, % *		Состав сополимера, мол. %	
				N	ОН	винилпир- ролидон	метилол- крутона- амид
90:10	0,1	200	27,60	11,50	1,29	91,54	8,45
90:10	0,1	220	30,50	11,60	1,24	91,73	8,26
80:20	0,1	160	22,64	11,03	3,05	81,45	18,56
80:20	0,2	90	31,90	11,03	2,87	81,84	18,16
80:20	0,2	75	31,93	10,58	2,80	81,94	18,06

* Среднее из двух определений.

галловой кислоты происходит с отщеплением водорода из амидной группы галловой кислоты и гидроксильной группы из N-метилольной группы метилоктонамида по схеме:



Конденсацию проводили следующим образом. Эквимолекулярные количества амида галловой кислоты и МКА тщательно смешивали, смесь вносили в круглодонную колбу, заливали толуолом и к колбе присоединяли ловушку Дина и Старка с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой. Через 5—10 мин. после начала кипения толуола в ловушке начинала собираться вода, выделявшаяся в результате реакции. Через полчаса выделение воды прекращалось. После охлаждения продукт конденсации (порошок ярко-желтого цвета) отфильтровывали, промывали ацетоном, серным эфиром и сушили в вакууме при комнатной температуре. Результаты конденсации приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, выход продукта конденсации составляет от 75 до 95 % и содержание азота близко к вычисленному.

Молекулярный вес полученного галламид-метилен-кротонамида по Раству равен 267 (вычислено 266).

Сополимеризацию винилпирролидона с галламид-метилен-кротонамидом проводили с динитрилом азоизомасляной кислоты в качестве инициатора при температуре 70—75° до получения густой массы (мешалка пропорачивается с трудом). Очистку продукта реакции проводили или отгонкой не вошедшего в реакцию винилпирролидона при 80° и 5 мм, растворением сopolимера в спирте и высаждением его в бензол или непосредственным высаждением сopolимера из раствора в спирте в ацетон. Сушку сopolимера проводили в вакууме при комнатной температуре. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Высушенный сополимер имеет вид порошка ярко-желтого цвета; он растворим в воде, этиловом и метиловом спиртах (галламид-метилен-кротонамид в этих растворителях не растворим), не растворим в ацетоне, бензole, толуоле, хлороформе.

Таблица 2
Конденсация метилоктонамида с амидом галловой кислоты

Исходные вещества, г	МКА	Выход продукта конденсации		Вода, мл		N, % *
		г	%	выделилось	теоретическое количество	
амид галловой кислоты	МКА					
6,0	4,08	9,0	95,34	0,58	0,64	10,42
4,4	3,0	5,25	75,76	0,43	0,47	10,82
5,0	3,4	6,60	83,89	0,50	0,53	9,72
6,25	4,25	8,50	86,43	0,65	0,66	9,98
7,0	4,77	9,50	89,6	0,73	0,75	10,64

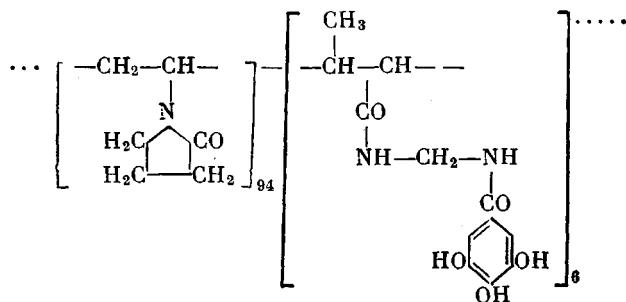
* Среднее из двух определений; вычислено для C₁₂H₁₄O₅N₂, %:N 10,53.

При сопоставлении данных табл. 1 и 3 видно, что введение галловой кислоты сильно замедляет процесс сополимеризации. При сополимеризации ВП с МКА продолжительность реакции 75–220 мин., а после введения галловой кислоты (в галламид-метилен-кротонамиде) продолжительность сополимеризации для получения одинакового выхода сополимера приходится увеличивать до 30–48 час.

Таблица 3
Сополимеризация винилпирролидона с галламид-метилен-кротонамидом
(ВП — 95 мол. %, галламид-метилен-кротонамид — 5 мол. %;
инициатор — 2–2,2 вес. %)

Исходные вещества, г		Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, часы	Отогнано ВП после реакции		Получено сополимера	
ВП	галламид-метилен-кротонамид			•	% от исходного количества	г	%
44,55	5,62	70–75	29	28,10	63,08	11,90	23,72
40,10	5,06	70–75	30	24,30	60,60	12,75	28,23
39,7	5,0	80	48	Не отгоняли	13,70	30,65	
39,7	5,0	80	33	Не отгоняли	12,20	27,30	

На основании данных анализа сополимера ВП с галламид-метилен-кротонамидом (найдено, %: OH 2,72%, теория 2,54%, C 58,96%, теория 63,44%; H 8,09%, теория 7,73%) и сопоставления свойств поливинилпирролидона и полученного сополимера можно заключить, что нами получен сополимер следующей вероятной структуры:



Выводы

- Синтезированы сополимеры винилпирролидона с метилолкротонамидом и изучены некоторые их свойства.
- Конденсацией амида галловой кислоты с метилолкротонамидом получен галламид-метилен-кротонамид, синтезированы его сополимеры с винилпирролидоном и охарактеризованы их свойства.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, Высокомолек. соед., 1, 1862, 1959.
- С. Н. Ушаков, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., 1, 1754, 1959.
- С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, К. С. Подгорская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 91; С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, Авт. свид. 112675, 1966; Бюлл. изобретений, 1958, № 5, 36.
- С. Н. Ушаков, Труды ЛТИ им. Ленсовета, 1958; Синтетические полимеры лекарственного назначения, Медгиз, 1962.
- С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, К. С. Подгорская, Л. И. Петрова, Авт. свид. 214080; Бюлл. изобретений, 1968, № 11, 83.