

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1972

УДК 541.64 : 542.952 : 547.38

ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

*А. Ф. Николаев, Г. П. Терещенко, Н. Я. Саливон,
Ф. О. Позднякова, З. Г. Прокурякова*

По сополимеризации N-винилсукцинидата (ВСИ) с N-винилпирролидоном (ВП) имеется лишь одна работа (радиационная сополимеризация в твердой фазе и расплаве [1]). Сополимеры ВСИ и ВП представляют большой интерес, так как они являются термостойкими термопластами, растворимы в воде и пригодны как для самостоятельного применения, так и для дальнейших превращений (при проведении реакций в цепях имидный цикл легко расщепляется при действии водных растворов щелочей и органических первичных и вторичных аминов [2, 3] с образованием производных виниламидоянтарной кислоты (ВАЯК)). Большой интерес представляет изучение токсических свойств сополимера ВП — ВАЯК и возможность применения его после совмещения с антибиотиками как пролонгатора лекарственных веществ.

В настоящей работе изложены ранее не известные данные по радикальной сополимеризации ВСИ и ВП и свойства этих сополимеров.

ВСИ синтезировали по методу [4], т. пл. 48,5°, бромное число 127,6 (вычислено 127,84); ВП — продажный продукт, т. кип. 65—67°/1—2 мм; n_D^{20} 1,5137, бромное число 143,9 (вычислено 144,1); динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) — т. пл. 103—104°.

Сополимеризацию ВСИ и ВП проводили в стеклянных ампулах по методике, описанной в [5]. Анализ сополимеров, трижды переосажденных из этанола в этиловый эфир и высущенных в вакууме, производили по специально разработанной методике путем гидролиза навески сополимера (0,1 г) 5%-ным водным раствором NaOH (2 мл) при $45 \pm 0.1^\circ$ в течение 0,5 часа. Избыток щелочи оттитровывали потенциометрически 0,1 н. раствором HCl. Лактамное звено ВП в выбранных условиях устойчиво к гидролизу разбавленной щелочью. Найденные оптимальные условия анализа сополимеров обеспечивают полное раскрытие сукцинимидного цикла, что подтверждается спектрофотометрически. Токсичность и пролонгация олетеатрина, соединенного с сополимером (ВП — ВАЯК), проверяли на белых мышах по методике, принятой для данных лекарственных веществ.

Результаты и их обсуждение

Сравнительное изучение сополимеризации ВСИ с ВП в массе и в растворе спирта (ДАК 0,1—1,5%) показало, что, как правило, образование сополимеров протекает быстро и сопровождается самоускорением. Зависимость выхода сополимера от состава исходной смеси мономеров носит такой же сложный характер, как и при сополимеризации ВСИ с винилацетатом [6], а также ВП с N-винилфталимидом [5].

Исследование сополимеризации ВСИ с ВП в массе и 50%-ных растворах спирта, дихлорэтана и воды показало, что растворитель значительно снижает скорость процесса, что не противоречит известным данным [7—9]. Работы последних лет [10—12] дают возможность надежными методами оценить влияние растворителя на скорости сополимеризации. При

рассмотрении системы ВП — ВСИ становится очевидным, что в зависимости от природы растворителя возможна перестройка электронной структуры ВСИ и ВП с образованием водородных связей, например в спирте или воде, и, как следствие, изменение реакционной способности мономеров.

В данном исследовании определяли относительные активности r_1 и r_2 системы ВСИ (M_1) — ВП(M_2) при проведении сополимеризации в блоке при 20, 35 и 45° и в растворителях при 60°. Расчет констант сополимеризации проводили по методу Файнемана — Росса [13], используя данные о составе смеси мономеров и полученного сополимера.

Расчеты показали, что величина относительной активности ВСИ при проведении сополимеризации в блоке и растворителях выше, чем ВП (табл. 1).

Таблица 1

Константы сополимеризации ВСИ с ВП

Среда	Температура, °C	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Среда	Температура, °C	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
В массе	20	1,40	0,37	0,52	Этанол	60	1,50	0,40	0,60
»	35	1,36	0,42	0,58	Дихлорэтан	60	1,54	0,30	0,462
»	45	1,30	0,41	0,53	Вода	60	1,05	0,66	0,693

Таблица 2

Распределение звеньев ВСИ и ВП в макромолекулах сополимера

($r_1 = 1,3$; $r_2 = 0,41$)

Состав мономерной смеси, мол. %		Состав сополимера, %		Вероятность соответствующих сочетаний мономеров				Средняя длина звена	
M_1^0	M_2^0	M_1'	M_2'	$M_1 - M_1$	$M_1 - M_2$	$M_2 - M_1$	$M_2 - M_2$	z_{M_1}	z_{M_2}
5	95	10,9	89,1	0,0069	0,1014	0,1014	0,7901	1,0690	8,7919
25	75	39,1	60,9	0,1151	0,2739	0,2739	0,3370	1,4200	2,23
50	50	62,1	37,9	0,3505	0,2695	0,2695	0,1105	2,30	1,41

Различие в величинах констант сополимеризации подтверждает влияние растворителя и изменение реакционной способности мономеров. Для найденных констант сополимеризации соблюдается прямолинейная зависимость $\lg r$ от T^{-1} .

Как и следовало ожидать, с повышением температуры наблюдается стремление констант к единице. Величина произведения констант ($r_1 \cdot r_2$) указывает на склонность к чередованию звеньев мономеров. Исходя из значений констант сополимеризации, найденных по формулам Уолла [14] и Медведева [15], вычислено внутримолекулярное распределение звеньев обоих мономеров в макромолекуле (табл. 2).

При небольшом содержании активного мономера ВСИ в исходной смеси (например 5 мол. %) распределение отдельных компонентов в молекулярной цепи оказывается таким, что наиболее вероятно образование сочетаний ВП — ВП. При увеличении содержания ВСИ в исходной смеси в сополимере резко возрастает вероятность образования сочетаний ВСИ—ВСИ, и при 50 мол. % ВСИ она в три раза превышает образование сочетаний ВП — ВП.

На основании определенных нами констант сополимеризации и известных значений величин $Q_1 = 0,11$ и $e_1 = -0,15$ для ВСИ [16] были рассчитаны величины $Q_2 = 0,099$ и $e_2 = -1,22$ для ВП. Наши данные, более точно определенные, хорошо согласуются с величинами, опубликованными в [17]. В литературе имеется довольно широкий разброс значений величин Q_2 и e_2 для ВП [18].

Сополимер ВП с ВСИ представляет собой белый порошок, который хорошо растворяется в воде (поли-ВСИ в воде не растворяется) и во многих органических растворителях (спирты, хлорированные углеводороды, диметилформамид и др.), причем растворимость сополимеров снижается с увеличением в них количества звеньев ВСИ. Так, при содержании ВСИ в сополимере выше 50 мол. % растворимость его в воде и спирте становится ограниченной. Молекулярный вес сополимеров в значительной степени зависит от условий сополимеризации. Изменяя концентрацию инициатора при сополимеризации в воде, можно получать сополимеры с величиной $[\eta] = 0,2 - 2,5$. Введение в макромолекулу поли-ВП звеньев ВСИ значительно повышает термостойкость сополимера: т. размягч. поли-ВП 160°, сополимера ВП с ВСИ 230—240°.

Выводы

1. Изучена кинетика сополимеризации винилсукцинимида с винилпирролидоном в массе и растворителях, определены относительные активности сополимеров и рассчитаны величины $Q_2 = 0,099$ и $e_2 = -1,22$ для винилпирролидона.

2. Сополимеры, содержащие менее 50 мол. % винилсукцинимида, растворяются в воде и обладают повышенной термостойкостью (до 240°) по сравнению с чистым поливинилпирролидоном (160°).

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
26 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Nagy, J. Varga, G. Nagy, Makromolek. Chem., 85, 58, 1965.
2. А. Ф. Николаев, Н. В. Даниэль, А. М. Торопцева, И. Варга, Н. В. Иванова, Высокомолек. соед., 6, 292, 1964.
3. А. Ф. Николаев, Г. П. Терещенко, А. В. Чернышев, Сб. Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза, изд-во «Наука», 1967, стр. 175.
4. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1235.
5. Р. И. Груз, В. Г. Шиболович, Е. Ф. Панарин, С. Н. Ушаков, Высокомолек. соед., А10, 2096, 1968.
6. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. С. Мишкеева, Высокомолек. соед., 6, 287, 1964.
7. Н. В. Даниэль, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., 8, 462, 1966.
8. Н. Р. Frank, J. Polymer Sci., 13, 187, 1954.
9. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 919.
10. В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., Б11, 583, 1969.
11. А. Ф. Николаев, В. М. Гальперин, Л. Н. Пирожная, Высокомолек. соед. Б11, 625, 1969.
12. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашева, Высокомолек. соед., Б12, 381, 1970.
13. M. Fine man, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
14. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
15. М. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
16. А. Ф. Николаев, Диссертация, 1967.
17. Ф. П. Сидельковская, М. А. Аскarov, Ф. Ибрагимов, Высокомолек. соед., 6, 1810, 1964.
18. Ф. П. Сидельковская, Химия N-винилпирролидона, изд-во «Наука», 1970, 126.

PECULIARITIES OF COPOLYMERIZATION OF N-VINYLSUCCINIMIDE WITH N-VINYLPYRROLIDONE

*A. F. Nikolaev, G. P. Tereshchenko, N. Ya. Salt von,
F. O. Pozdnyakova, Z. G. Proskuryakova*

Summary

New data on the radical copolymerization of N-vinylsuccinimide (VSI) and N-vinylpyrrolidone (VP) have been obtained and the bulk copolymerization rate constants $r_1 = 1,30$ (VSI) and $r_2 = 0,41$ (VP) have been determined. On their basis, the parameters $Q = 0,099$ and $e = -1,22$ have been calculated for VP. It has been shown also that introduction of VSI units into the chain of poly-VP increases considerably its thermal stability.