

фазы. При попадании капли осадителя в 1%-ный раствор степень пересыщения в ограниченно-локализованной зоне выше, чем в случае раствора с концентрацией 0,1%.

Выводы

1. С помощью электронно-микроскопического метода проведено исследование процессов выделения конденсированной полимерной фазы из растворов поливинилхлорида двумя способами: удалением растворителя из растворов с предварительно введенным в них осадителем и добавлением осадителя к растворам.

2. Показано, что независимо от способа осаждения частицы новой фазы выделяются в виде сферических образований — глобул. При осаждении по способу 1 в ходе процесса средний размер глобул возрастает, по способу 2 — не меняется. Предложены схемы образования частиц новой фазы при осаждении полимера обоими способами.

Поступила в редакцию
30 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. M. V o l m e r, Kinetik der Phasenbildung, Dresden — Leipzig, 1939.

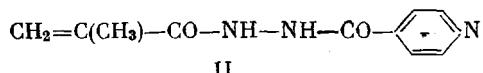
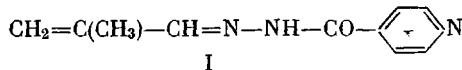
УДК 541.64:547.58

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИДА ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

B. A. Кропачев, Т. М. Маркелова, Л. Б. Трухманова

Ранее была описана радикальная сополимеризация винилпирролидона (ВП) с кротоновыми производными противотуберкулезного препарата первого ряда — гидразида изоникотиновой кислоты (ГИНК) [1].

В данном сообщении приведены результаты исследования сополимеризации ВП с метакриловыми (амидным и азометиновым) производными ГИНК, а также описан синтез этих мономеров — изоникотиноилметакрилidenгидразона (I) и изоникотиноилметакрилоилгидразина (II)



Экспериментальная часть

II синтезировали конденсацией ГИНК с хлорангидридом метакриловой кислоты (ХМАК), который получали по методике [2]. Реакцию конденсации вели в водном растворе при комнатной температуре в течение 9 час. Полученный раствор хлоргидрата обрабатывали 8%-ным раствором аммиака и осаждали II 10%-ным раствором уксусной кислоты. Мономер представляет собой белый порошок с т. пл. 187—189°. Найдено, %: С 57,32; Н 5,76; N 20,24. Вычислено, %: С 58,60; Н 5,37; N 20,48. Броматометрическое содержание ГИНК — 98% от теоретич.

I получали при сливании водного раствора ГИНК с раствором метакролеина в метаноле [3]. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 10 час., а затем при 35—40° в течение 7 час. Метиловый спирт отгоняли под вакуумом, а из водного раствора продукт выделяли лиофильной сушкой. Т. пл. продукта, получен-

ного в виде желтоватого порошка, 165—167°. Броматометрическое содержание ГИНК — 98% от теоретич. Найдено, %: С 63,31; 63,05; Н 6,28; 6,12; N 22,12. Вычислено, %: С 63,50; Н 5,82; N 22,2.

Сополимеризацию ВП с I и II проводили в блоке или в растворе в присутствии инициатора радикальной сополимеризации — динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при исходных соотношениях ВП : метакриловое производное ГИНК = 20 : 1—4 : 1 при 80° в течение 1—40 час. Сополимеры выделяли из раствора метилового спирта осаждением диэтиловым эфиром, переосаждали из раствора в этаноле, после чего проводили дигидрат и лиофилизацию сушки. О составе сополимеров судили по данным броматометрического определения ГИНК. Расчет вели по формулам, указанным в [1]. О входлении II в полимерную цепь судили также по ИК-спектрам: наличие полосы поглощения в области 3200 см^{-1} характерно для валентных колебаний >NH, а в области 1540 см^{-1} — для пиридинового кольца ГИНК.

Нами получены следующие продукты: сополимеры ВП с I, содержащие 1—4,3 мол.% метакрилового производного ГИНК (при этом содержание ГИНК — 1—5%), с выходом 4—40% и с характеристической вязкостью $[\eta] = 0,08—0,17$ (измерено в воде при 20°) и сополимеры ВП с II, содержащие 5—17 мол.% метакрилового производного ГИНК (содержание ГИНК 6—18%), с выходом 49—67% и с характеристической вязкостью $[\eta] = 0,14—0,27$ (измерено в воде при 20°).

Сополимеры ВП с азометиновыми метакриловыми производными ГИНК — белые порошкообразные вещества, растворимые в воде, этиловом и метиловом спиртах, диоксане, ацетоне, диметилформамиде, набухают в бензоле; нерастворимы в диэтиловом эфире, хлороформе, α -гексане, амилацетате, четыреххлористом углероде, дихлорэтане.

Сополимеры ВП с амидными метакриловыми производными ГИНК — желтоватые порошкообразные вещества, растворимые в воде, этиловом и метиловом спиртах, хлороформе, диметилформамиде, диметилсульфоксиде; нерастворимы в диэтиловом эфире, диоксане, ацетоне, бензоле, α -гексане.

Растворимость обоих типов сополимеров в воде и спиртах снижается с увеличением в них количества звеньев метакрилового производного ГИНК. Водные и спиртовые растворы сополимеров с содержанием амидного производного ГИНК более 10 мол.% имеют значительную опалесценцию.

Выводы

Радикальной сополимеризацией винилпирролидона (ВП) с метакриловыми производными гидразида изоникотиновой кислоты (ГИНК) получены не описанные в литературе водорастворимые сополимеры ВП с изоникотиноилметакрилиденгидразоном и изоникотиноилметакрилоилгидразоном.

Замена амидной связи на азометиновую в молекуле метакрилового производного ГИНК приводит к снижению как выхода, так и характеристической вязкости образующихся сополимеров.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кропачев, Т. М. Маркелова, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., А12, 1091, 1970.
2. М. М. Котон, Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, Ж. общ. химии, 27, 185, 1957.
3. H. L. Jale, K. Losee, J. Martins, M. Holsing, F. M. Perry, J. Bernstein, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1933, 1953.