

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА
С ДИЭТИЛАЦЕТАЛЕМ АКРОЛЕИНА**

Панарин Е. Ф., Гаврилова И. И., Нестеров В. В.

Поливинилпирролидон (ПВП) широко используется в качестве носителя физиологически активных веществ [1]. Однако отсутствие в ПВП высокореакционноспособных групп, обеспечивающих ковалентное присоединение биологически активных веществ, вызывает необходимость модифицировать его.

Модификацию проводят путем полимераналогичных превращений в цепях ПВП [2] и путем сополимеризации, используя для этого мономеры, содержащие $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ [3—7] и другие группы. Значительный интерес представляет введение в ПВП альдегидных групп, которые легко вступают в реакцию конденсации с аминами, аминокислотами и белками [8]. Описана сополимеризация винилпирролидона (ВП) с кротоновым альдегидом (ДАК) [9]. Однако из-за наличия в мономере свободной альдегидной группы, которая участвует в реакциях конденсации и окисления, процесс сополимеризации сильно ингибируется и получаются низкомолекулярные сополимеры.

В связи с этим изучение сополимеризации ВП с мономерами, содержащими защищенную альдегидную группу, например с аллилиденациетатом [10], β -хлорэтилацетатом акролеина [1, 11] и другими, представляет интерес.

Настоящая работа посвящена сополимеризации ВП с диэтилацетатом акролеина (ДААК) и изучению свойств полученных сополимеров.

Прежде всего была оценена относительная реакционная способность сомономеров. Сополимеризацию при этом проводили в блоке с использованием ДАК в качестве инициатора.

Результаты этих опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1
Сополимеризация ВП и ДААК в массе при 65° в присутствии 0,5% ДАК

Состав исходной смеси, мол. %		Время, мин.	Выход, %	$N, \%$ (найдено)	Состав сополимера, мол. %	
ВП (M_1)	ДААК (M_2)				m_1	m_2
80	20	10	8,0	11,60	93	7
60	40	15	4,5	10,39	85	15
50	50	25	7,0	9,91	81	19
40	60	60	10,0	8,87	74	26
20	80	600	10,0	8,43	70	30

На основании этих данных с использованием дифференциального уравнения Майо и Льюиса [12] по методу Файнемана — Росса [13] были рассчитаны константы сополимеризации $r_1=3,02\pm 0,02$ и $r_2=0,01\pm 0,01$, которые указывают на низкую реакционную способность ДААК, что согласуется с данными работы [1], в которой для пары ВП и β -хлорэтилацеталь акролеина были определены значения $r_1>1$ и $r_2=0,0$. Найденные значения r_1 и r_2 указывают на то, что в данных системах ВП характеризуется высокой реакционной способностью и присоединяется предпочтительно к собственному радикалу, а ацеталь акролеина присоединяется к чужому радикалу растущей полимерной цепи. В результате получается сополимер, в котором соседние звенья ДААК отделены друг от друга звеньями ВП

(табл. 2). Такое распределение звеньев ДААК по полимерной цепи исключает возможность образования пирановых циклов при переведении сополимера в альдегидную форму, что характерно, например, для полиакролеина и сополимеров акролеина, полученных сополимеризацией акролеина [14].

Эта особенность структуры сополимера оказывает существенное влияние при проведении полимераналогичных превращений с целью получения физиологически активных полимеров [16]. Поскольку ДААК имеет в α -по-

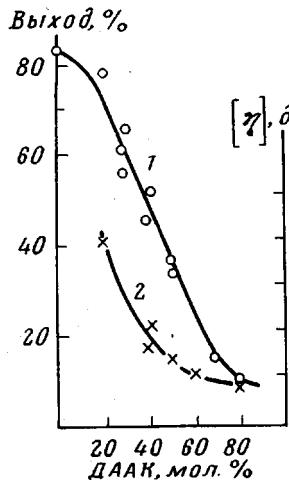


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода (1) и характеристической вязкости (2) сополимеров ВП и ДААК от состава исходной смеси мономеров 65°, 48 час.

Рис. 2. ИК-спектры сополимеров ВП и ДААК до (1) и после (2) гидролиза 0,1 н. HCl

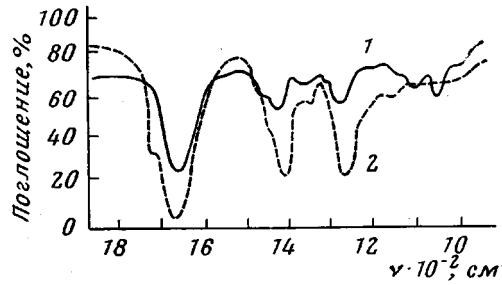


Рис. 2

ложении к винильной группе подвижный атом водорода, то подобно другим аллильным производным [17] он образует вследствие передачи цепи малоактивные радикалы, обрывающие кинетическую цепь. В результате этого наблюдается снижение $[\eta]$ сополимера и скорости сополимеризации при увеличении доли ДААК в смеси (рис. 1). Для аллильных мономеров

Таблица 2

Значения среднестатистической длины звеньев ДААК и ВП для сополимеров различного состава, вычисленные по методу [15]

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Состав сополимера, мол. %		$L_{ВП}$	$L_{ДААК}$
ВП	ДААК	ВП	ДААК		
70	30	89,0	11,0	8,0	1,0
60	40	84,6	15,4	5,5	1,0
50	50	80,0	20,0	4,0	1,0
40	60	74,0	26,0	3,0	1,0

характерны также короткие кинетические цепи, при этом степень полимеризации имеет величину, приблизительно равную длине кинетической цепи. Исследование ММР сополимеров проводили методом ГПХ. Как видно из табл. 3, полученные сополимеры характеризуются относительно небольшой молекулярной массой и довольно узким ММР. Таким образом, ДААК, являясь переносчиком цепи, при сополимеризации с ВП выполняет функцию регулятора молекулярной массы.

Полученные сополимеры, как показал анализ состава отдельных фракций (14 фракций), полученных дробным осаждением из хлороформа в эфир, оказались гомогенными по составу. Применение метода ГПХ для анализа ММР сополимеров, как это имеет место в рассматриваемом случае, у которых один из сомономеров не способен к гомополимеризации, затруднено, поскольку построение калибровочной зависимости при исполь-

Таблица 3

ММР сополимеров ВП и ДААК, полученных при сополимеризации
в массе и в растворе в присутствии 0,5% ДААК при соотношении
ВП:ДААК=60:40 в исходной смеси; 65°

Условия проведения сополимеризации	$[\eta]_{25} \text{ H}_2\text{O}$, dl/g	m_2 , мол. %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
В массе	0,20	22,0	53 000	40 000	1,32
В $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 50%	0,14	15,2	36 000	29 000	1,24
В $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 50%	0,13	15,3	40 000	31 000	1,29

Таблица 4

Сопоставление значений \bar{M}_n сополимера ВП и ДААК
и фракций ПВП, определенных осмометрическим и ГПХ-методами

Полимер	\bar{M}_n (ГПХ)	$\bar{M}_n(\text{осм})$, H_2O	$\frac{\bar{M}_n(\text{осм})}{\text{спирт}} = \frac{95}{5}$
ВП + ДААК	31 000	34 000	32 000
»	29 000	30 000	30 000
»	40 000	29 000	39 000
ПВП не фракционированный	16 000	12 000	15 000
»	15 000	—	15 000
ПВП фракции 8	29 000	—	27 000
» » 9	23 000	—	23 000
» » 10	19 000	—	18 000
» » 11	18 000	—	18 000
» » 13	18 000	—	18 000

зовании универсальной калибровки Бенуа осложнено из-за отсутствия констант Марка — Куна — Хаувинка для одного из сомономеров. В связи с этим первоначальную калибровку хроматографической системы проводили в ДМФ по стандартным узкодисперсным полистиролам фирмы Уотерс. Далее, исходя из принципа универсальности калибровки Бенуа [18], получили калибровочную зависимость для ПВП в ДМФ. Построенная таким образом калибровка для ПВП полностью совпадала с калибровкой по специально полученным и независимо охарактеризованным по ММ фракциям ПВП, что еще раз подтвердило адекватность процедуры универсальной калибровки и показало малую полидисперсность использованных для калибровки фракций ПВП. Учитывая гомогенность сополимера по составу, отсутствие блоков звеньев ДААК, а также относительно невысокое содержание звеньев ДААК в сополимере (15—20 мол. %), предположили возможным использовать калибровку, найденную для ПВП, при расчете ММР сополимеров ВП и ДААК. При этом оказалось (табл. 4), что рассчитанные таким образом ММ сополимеров и фракций ПВП мало отличаются от их истинных значений. Так, рассчитанные на основе данных ГПХ значения \bar{M}_n хорошо совпадают со значениями, определенными осмометрическим методом в воде и смеси этанол : толуол (95 : 5). Для переведения сополимера в альдегидную форму его обрабатывали при 20—80° 0,1 н. HCl

в водно-спиртовой среде или в воде ионообменной смолой КУ-2 в H^+ -форме. Такая обработка в течение 1—2 час. приводила к количественному снятию защитной группы, как показали данные ИК- и ЯМР-спектроскопии. Из сопоставления ИК-спектров сополимера до и после гидролиза видно (рис. 2), что в сополимере полностью исчезает полоса поглощения 1050 cm^{-1} , характерная для $\nu_{C=O}$ связи ацеталей и простых циклических эфиров, в частности пирановых циклов, которые свойственны для полиакролеина, и появляется новая полоса 1710 cm^{-1} , соответствующая $\nu_{C=O}$ альдегидной группы.

ДААК получали взаимодействием акролеина с ортоэфиrom по методу [19], очищали фракционированием. В опытах использовали фракцию с т. кип. $120\text{--}122^\circ$, $n_D^{20} 1,3990$, $d_4^{20} 0,848$.

ВП очищали фракционированием над КУ-2. Собирали фракцию с т. кип. $79\text{--}80^\circ/5\text{ tor}$, $n_D^{20} 1,5132$, $d_4^{20} 1,048$. Сополимеризацию проводили как в массе, так и в спирте (50%) при 65° в присутствии 0,5% ДАК. Сополимеры выделяли осаждением в диэтиловый эфир и очищали переосаждением из спирта в эфир. Состав сополимеров определяли по элементному анализу на азот и дополнительно гидроксиламинным методом.

ИК-спектры сополимеров снимали в таблетках из КВг на спектрофотометре «Ниппон — Бунко DS-301». Фракционирование ПВП и сополимеров ВП и ДААК проводили методом осаждения из хлороформа в диэтиловый эфир. ГПХ осуществляли на отечественном жидкостном хроматографе ХЖ-1302 в автоматическом режиме. Основные параметры хроматографической системы были следующие: 4 колонки $120 \times 0,8\text{ см}$; носитель — стирогель фирмы Уотерс, с диаметром пор 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 \AA ; элюент — ДМФ, скорость потока элюента 70 ml/час ; чувствительность рефрактометрического детектора $10^{-6}IR$, концентрация полимера в пробе $3,0\text{ mg/ml}$. M_n измеряли на мембранным осмометре фирмы «Хьюлетт Паккард».

Авторы выражают благодарность Б. Г. Беленькому за помощь и советы при выполнении данной работы.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. П. Сидельковская, Химия N-винилпирролидона и его полимеров, «Наука», 1970.
2. B. U. Specht, H. Seinfeld, W. Brendel, Hoppe-Seyler's Z. Phys. Chem., 354, 1653, 1973.
3. E. Bayer, K. Geckeler, Liebigs Ann. Chem., 1974, № 10, 1671.
4. Р. И. Груз, Т. Ю. Верхоглядова, Е. Ф. Панарин, С. Н. Ушаков, Высокомолек. соед., A13, 647, 1971.
5. В. В. Конейкин, Е. Ф. Панарин, И. С. Милевская, Н. С. Реди, Высокомолек. соед., A19, 861, 1977.
6. Е. Ф. Панарин, И. И. Гаврилова, Высокомолек. соед., B19, 251, 1977.
7. Sh. Nazhmudinov, Nuova sim., 49, 63, 1973.
8. Т. Б. Анникова, О. А. Миргородская, Авт. свид. 522498, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 27.
9. С. Н. Ушаков, Л. Б. Трухманова, Т. М. Маркелова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., A9, 999, 1967.
10. Т. Т. Минакова, Ф. П. Сидельковская, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1880.
11. Т. Т. Минакова, Кандидатская диссертация, Москва, ИОХ им. Н. Д. Зелинского АН СССР, 1966.
12. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1954, 1944.
13. M. Finemann, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
14. Л. М. Антоник, Кандидатская диссертация, Иркутск, Иркутский ун-т им. А. А. Жданова, 1976.
15. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
16. Е. Ф. Панарин, В. К. Васильев, Химико-фармацевтический ж., 1976, № 3, 64.
17. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, 129.
18. H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, I. Zilliox, J. Chem. Phys., 63, 1507, 1966.
19. Дж. Ван-Аллен, Синтезы органических препаратов, Изд-во иностр. лит., 1953, 70.