

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА  
С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ**

*Георгиев Г. Г., Георгиева М. П., Кабаиванов В. Л. С.*

Сополимеры N-винилпирролидона (ВП) и малеинового ангидрида (МА) привлекают внимание рядом свойств: водорастворимостью, нетоксичностью, отсутствием иммуносупрессивного действия [1] и канцерогенности [2, 3], отчетливо выраженной интерферогенной активностью [4], избирательным накоплением в организме [5–11], способностью реагировать в нежестких условиях с нуклеофильными агентами (амино-, окси- и сульфидильными группами). Весь этот комплекс свойств делает такие сополимеры особенно интересными для использования в качестве полимерных носителей физиологически активных веществ (ФАВ) и особенно веществ с противоопухолевым действием.

Установлено [12–15], что при сополимеризации МА и ВП независимо от состава исходной смеси образуются регулярно чередующиеся сополимеры состава 1 : 1 и гомополимер ВП при использовании последнего в избытке. Это обусловлено образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ), который реагирует как самостоятельный мономер с повышенной активностью [12, 13]. Для получения полимеров с повышенной водорастворимостью, которые сохраняли бы растворимость в воде и после связывания со значительными количествами труднорастворимых низкомолекулярных соединений, сополимеры необходимо обогатить ВП. С этой целью путем компенсационной подачи более активного компонента КПЗ был по-

**Сопоставление экспериментальных и расчетных значений молекулярных масс сополимеров ВП и МА**

$1/n = [I]_1/[I]_0$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	
	вычислено	найдено
1,00	3,10	3,04
1,00	3,10	3,12
0,50	3,90	3,90
0,50	3,90	3,95
0,25	4,95	5,07
0,25	4,95	5,01

лучен сополимер состава ВП : МА = 3 : 1 (моли) [16]. При получении подобных сополимеров нами было показано, что условия сополимеризации оказывают весьма существенное влияние на молекулярную массу, ММР, химический состав и микрогетерогенность сополимеров. Полагают [17], что отмеченные параметры являются наиболее важными характеристиками, определяющими свойства полимерного носителя ФАВ. Поэтому целью настоящей работы было исследование влияния различных факторов на свойства сополимеров ВП и МА и нахождение оптимальных условий для формирования сополимера с заданными характеристиками.

Был использован ВП производства «Fluca AG» с т. кип. 65–70°/266–399 Па, МА с т. пл. 53°; инициатором служил азодинизобутиронитрил (АИБН) производства «Fluca AG».

В четырехгорную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой с гидрозатвором, термометром, трубкой для пропускания азота и мерной капельной воронкой, загружали 50 мл бензола и определенное количество ВП. В капельную воронку помещали смесь ВП и МА в заданных мольных отношениях, вычисленное количество инициатора и 50 мл бензола. Через заданные равные про-

межутки времени прикрепывали одинаковые порции указанной смеси и нагревали реакционную смесь определенное время при  $80^\circ$ . Образующийся полимер осаждали эфиром и переосаждали из раствора в ДМФ и диоксане последовательно эфиром и бензолом. Молекулярную массу оценивали вискозиметрически в 0,02 н. соляной кислоте [17], а состав сополимера по содержанию азота (по Кильдалью) и кислотному числу (потенциометрическим титрованием со стеклянным и каломельным электродами).

Для определения влияния количества инициатора нами была проведена сополимеризация согласно работе [16], причем количество АИБН было уменьшено в 2 и 4 раза. Продолжительность реакции изменяли

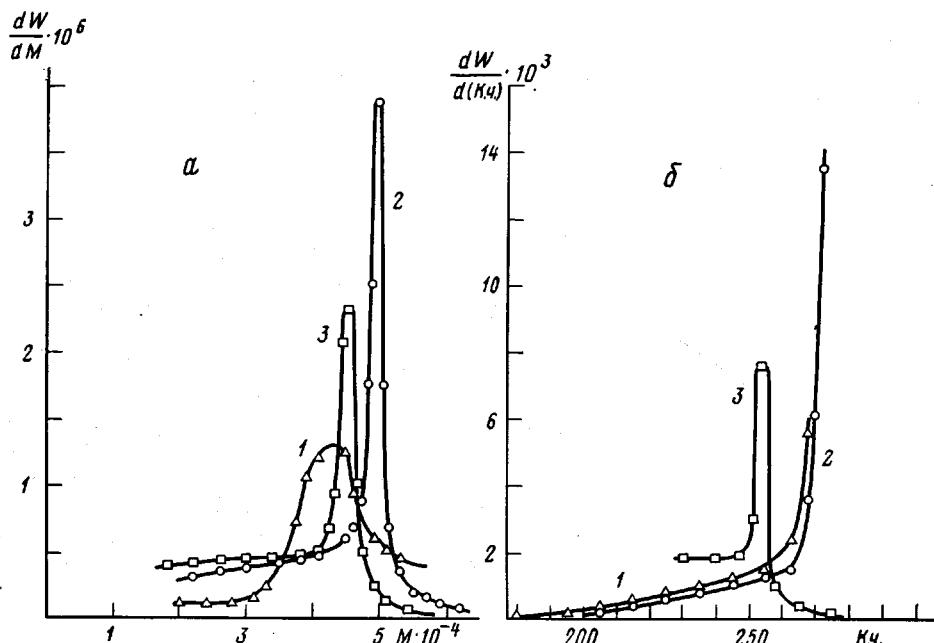


Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР (а) и молекулярно-композиционного распределения (б) сополимера ВП и МА при продолжительности добавления активного компонента 10 (1), 30 (2) и 60% (3) от общего времени реакции (К. ч. – кислотное число)

таким образом, чтобы достигалась приблизительно одинаковая конверсия. Исходя из известного уравнения  $v = k[M][I]^{0.5}$  ( $v$  – скорость полимеризации,  $k$  – константа скорости реакции,  $[M]$  – текущая концентрация мономера,  $[I]$  – текущая концентрация инициатора), для того чтобы прореагировало  $m$  молей, необходимое время составляет

$$\tau_0 = \frac{m}{v_0} = \frac{m}{k[M][I]_0^{0.5}}$$

При изменении  $[I]_0$  кратном  $n$  время  $\tau_n$  будет

$$\tau_n = \frac{m}{v_1} = \frac{m}{k[M][I/n]_0^{0.5}} = \frac{m\sqrt{n}}{v_0} = \tau_0\sqrt{n} \quad (1)$$

Следовательно, из уравнения (1) можно вычислить необходимое время сополимеризации при  $n$ -кратном уменьшении инициатора  $\tau_n = \tau_0\sqrt{n}$ . Количество и период подачи реакционной смеси из капельной воронки в зону реакции были рассчитаны для каждого опыта так, чтобы время прибавления составляло 30% от суммарного времени реакции [16]. В этих условиях выход сополимеров оказался равным 92–95%, а молекулярные массы  $M_0 =$

$=3,1 \cdot 10^4$ ,  $M_1=3,9 \cdot 10^4$  и  $M_2=5,0 \cdot 10^4$  соответственно. Отношение  $M_1/M_0 = \sqrt[3]{2}$ , а  $M_2/M_0 = \sqrt[3]{4}$ . Многократные повторения экспериментов показали очень хорошую воспроизводимость результатов. Это дало возможность применить уравнение  $M_n=M_0\sqrt[3]{n}$  для расчета количества инициатора при сополимеризации для достижения заданной средней молекулярной массы  $M_n$ . Результаты, полученные нами при использовании этого уравнения, представлены в таблице.

Уравнение, выведенное нами опытным путем при импульсной подаче для данной пары сомономеров, отличается от известной зависимости  $M=M_0\sqrt{n}$  [18], справедливой для обычной полимеризации в растворе.

Нами была проведена сополимеризация при постоянной концентрации инициатора и различной продолжительности прибавления активного компонента, которая составляла 10, 30 и 60% от суммарного времени реакции при одинаковых количествах порций добавляемой реакционной смеси и вычисленных периодах объемных импульсов.

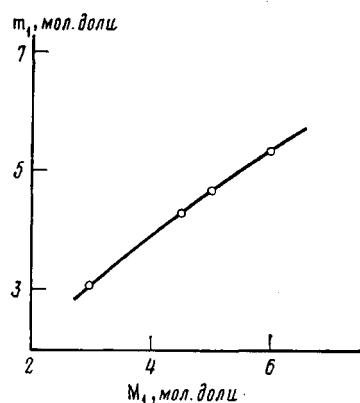


Рис. 2. Зависимость между содержанием ВП в исходной мономерной смеси  $M_1$  и в сополимере  $t_1$ ,

случае получали и наиболее широкое распределение по химическому составу сополимера.

По нашему мнению, эти факты можно объяснить большой активностью КПЗ, полученного из ВП и МА. При большой скорости прибавления такого «сомономера» продолжительность объемных импульсов оказывается меньше периода концентрационного импульса реакции [КПЗ] : [ВП], на который влияет кинетика процесса, что приводит к накапливанию КПЗ в реакционной системе. При меньшей скорости добавления период объемных импульсов уже становится соизмеримым с периодом импульсов [КПЗ] : [ВП], благодаря чему наблюдается и сравнительно более узкое распределение как по молекулярной массе, так и по химическому составу. При наименьшей скорости добавления, когда продолжительность объемных импульсов больше периода импульсов [КПЗ] : [ВП], ВП включается в полимеризацию в большей степени, в связи с чем последние порции сополимера образуются в системе, обедненной ВП и относительно обогащенной КПЗ и инициатором.

И наконец, нами было исследовано влияние состава исходной мономерной смеси на состав образующегося сополимера. Возможность однозначности такой зависимости определяется созданием стационарных условий при импульсном режиме прибавления. Уже было отмечено, что при продолжительности добавления, составляющей 30% от суммарного времени реакции, можно подобрать такой период и количество объемных импульсов, чтобы они были соизмеримыми с соответствующими параметрами

Фракционирование полученных сополимеров показало, что скорость прибавления КПЗ существенно влияет на их полидисперсность как по молекулярной массе, так и по химическому строению сополимеров (рис. 1). Как видно из рисунка, наиболее широким ММР обладает сополимер, полученный при самой высокой скорости прибавления КПЗ, а самым узким — при средней скорости, причем во всех случаях одна из фракций получается с относительно очень низкой молекулярной массой. Иную зависимость наблюдали при анализе химического состава этой фракции: содержание ВП самым высоким было при наиболее высокой скорости добавления (мольное соотношение звеньев ВП : МА = 5 : 1), а самым низким (2,8 : 1) при самой низкой скорости, причем в первом

[КПЗ] : [ВП]. В этом случае в период добавления достигается приблизительно постоянный средний состав реакционной системы, когда реагирует основная часть сомономеров (ВП и КПЗ). Следовательно, в этот период каждому составу исходной мономерной смеси однозначно отвечает соответствующий состав сополимера. Это дает возможность вывести кривую состав мономерной смеси — состав сополимера для всей продолжительности сополимеризации. С этой целью переосаждением бензолом из раствора в ДМФ была выделена последняя фракция (образовавшаяся после прибавления всего КПЗ), с весьма завышенным содержанием ВП и после этого был определен состав сополимера (рис. 2).

Таким образом, с учетом всего комплекса полученных закономерностей были найдены условия сополимеризации, которые позволили получать сополимер с заданными свойствами, что было подтверждено многочисленными последующими экспериментами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ringsdorf H. J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed., 1975, v. 51, p. 135.
2. Nueter W. C. Proc. Amer. Assoc. Cancer Res., 1956, v. 2, p. 120.
3. Nueter W. C. J. Natl. Cancer Inst., 1961, v. 26, p. 229.
4. Вильнер Л. М. В кн.: Физиологически и оптически активные полимерные вещества, Рига: Зиннатне, 1971, с. 137.
5. Wessel W., Schoog M., Winkler E. Arzneimittel-Forsch., 1971, B, 21, S. 1468.
6. Meijer A. E. F., Willithagen R. G. I. Biochem. Phys., 1963, v. 12, p. 973.
7. Ammon R., Depner E. Zschr. ges. exp. Med., 1951, v. 128, p. 607.
8. Marek H., Koch H., Seige K. Zschr. ges. exp. Med., 1969, v. 150, p. 213.
9. Ravin H. A., Seligman A. M., Fine J. N. Engl. J. Med., 1952, v. 247, p. 921.
10. Koch H. Arzneimittel-Forsch., 1953, v. 3, p. 565.
11. Frounner J. Amer. J. Pathol., 1956, v. 32, p. 433.
12. Праведников А. Н., Новиков С. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 6, с. 1404.
13. Николаев А. Ф., Бондаренко В. М., Шакалова Н. К. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 737.
14. Kokubo T., Iwatsuki S., Yamashita Y. Macromolecules, 1968, v. 1, № 6, p. 482.
15. Morner R. R., Longley R. I. Pat. 2676949 (USA).—Printed in Chem. Abstrs., 1954, v. 48, p. 9002.
16. Котенко С. И., Лисункин Ю. И., Починок В. Я. Фарм. ж., 1971, т. 21, с. 1.
17. Franc H. D., Levy G. B. J. Polymer Sci., 1953, v. 10, № 4, p. 371.
18. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 185.

Высший химико-технологический  
институт,  
Болгария

Поступила в редакцию  
12.IX.1980

УДК 541(64+14)

#### ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ ФОТОСТАРЕНИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Лебедев В. П.,  
Соколов В. В., Стрелкова Л. Д., Федосеева Г. Т.*

Неоднородность пространственного распределения продуктов фотодеструкции полимеров, как уже отмечалось в литературе [1], связана с возрастанием экранирующего действия приповерхностных слоев материала, где процессы фотостарения протекают наиболее интенсивно. Преимущественный рост поглощения вблизи поверхности приводит в конечном итоге к практически полной остановке процессов фотодеструкции в глубине образца и, следовательно, к установлению определенного распределения наведенного поглощения, которое далее от времени не зависит [2]. Экспериментально процесс ограничения предельной толщины сплошного слоя ПВХ при облучении его УФ-светом обнаружен в работе [3].

Связь профиля наведенного поглощения в полимерах и его эволюции во времени с механизмами старения рассмотрена в работе [4]. Поэтому представляло интерес применить развитый в этой работе подход к иссле-