

**СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ  
СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА  
С 2-ТРИХЛОРМЕТИЛ-4-МЕТИЛЕН-1,3-ДИОКСОЛАНОМ**

***Круглова В. А., Анненков В. В., Зайцева И. В.,  
Калабина А. В., Мирскова А. Н.***

Полимеры и сополимеры акриламида широко применяют в различных областях народного хозяйства [1]. Введение в макромолекулы полиакриламида (ПАА) звеньев биологически активного мономера — 2-трихлорметил-4-метилен-1,3-диоксолана (ТХМД) [2] открывает возможность получения потенциально полезных водорастворимых сополимеров с биологической активностью. Ранее [3] на основе ТХМД и некоторых ненасыщенных мономеров синтезированы нетоксичные тройные сополимеры с противосиликотической активностью.

В задачу данного исследования входило выяснение основных закономерностей радикальной сополимеризации акриламида и ТХМД, оценка относительных активностей сомономеров, изучение структуры, молекулярной и композиционной неоднородности сополимеров, а также их химическая модификация с помощью ряда полимераналогичных превращений.

ТХМД (т. кип. 42°/266,6 Па,  $n_D^{20}$  1,4970) синтезировали и очищали по методике работы [4], акриламид перекристаллизовывали из бензола. Инициаторы и растворители очищали по общепринятым методикам [5, 6].

**Таблица 1**

**Сополимеризация акриламида (А) и ТХМД в гомогенных условиях  
(Исходное соотношение А : ТХМД = 7 : 3, [1] = 0,005 моль/л)**

Инициатор	Растворитель	Т°	Продолжительность, ч	Выход сополимера, %	$w \cdot 10^5$ , моль/л·с	Содержание ТХМД в сополимере, мол. %
ПБ - ДМА	ДМФ	25	4	5,5	2,78	5,4
ГПТБ - ЖХ - трилон Б - ГА	Вода - ДО (1 : 1)	25	4	14,9	7,92	5,5
ТМ - ЖХ	Вода - ЭС (1 : 1)	25	4	3,8	1,80	8,6
ПСА - ЖХ	Вода - ЭС (1 : 1)	25	4	4,0	2,10	3,2
ПСА	Вода - ДО (1 : 1)	60	4	9,5	5,18	1,2
ДАК	ДО	55	3	9,9	6,83	4,1
ДАК	ДМСО	55	3	10,0	6,80	4,9
ДАК	ДМФ	55	3	12,4	8,24	6,3
ДАК	ДМФ	55	8	32,1	8,24	6,8

*Примечание. I — инициатор; ПБ — перекись бензоила; ДМА — диметиланилин; ГПТБ — гидроперекись трет-бутила; ЖХ — желтое хлорное; ГА — гидразин; ТМ — тиомочевина; ПСА — персульфат аммония; ДО — диоксан; ЭС — этиловый спирт.*

Сополимеризацию проводили в трехгорлых колбах при механическом перемешивании или в стеклянных ампулах в атмосфере аргона. Полимеры высаживали в смесь ацетона с гексаном (1 : 1), промывали осадителем и сушили в вакууме до постоянной массы. Составы сополимеров рассчитывали по данным элементного и функционально-химического анализов.

Полимераналогичные превращения сополимеров в соответствии с работами [7, 8] проводили в водной среде при концентрации сополимера 2%. Композиционную неоднородность сополимеров оценивали по методу, предложенному в работе [9]. Вязкости растворов сополимеров в ДМСО измеряли в вискозиметре Уббелоде при 20°. При турбидиметрическом титровании 0,1%-ных растворов сополимеров в ДМСО в качестве осадителя использовали этанол. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-56М. ИК-спектры сополимеров снимали на спектрометре UR-20. Обработку экспериментальных данных проводили на ЭВМ.

Сополимеризация в массе мономеров, а также в бензоле и дихлорэтане носит гетерогенный характер, что осложняет изучение процесса. Сополимеризация акриламида и ТХМД, взятых в соотношении 7 : 3, в растворе в ДМФ протекает гомогенно с образованием водорастворимых сополимеров и характеризуется более высокой скоростью и повышенным выходом сополимера по сравнению с реакцией в других условиях, обеспечивающих гомогенное протекание процесса (табл. 1). Поэтому основные закономер

Рис. 1. Зависимость выхода  $A$  (1), состава (2) и характеристической вязкости сополимеров (3) от состава исходной смеси. Продолжительность реакции 8 ч.  $M_2$  и  $m_2$  — содержание ТХМД в исходной смеси и в сополимере соответственно

Рис. 2. Зависимость конверсии (а) и состава сополимеров (б) от продолжительности реакции. Содержание ТХМД в исходной среде 0,1 (1), 0,3 (2) и 0,5 мол доли (3); 4 — акриламид

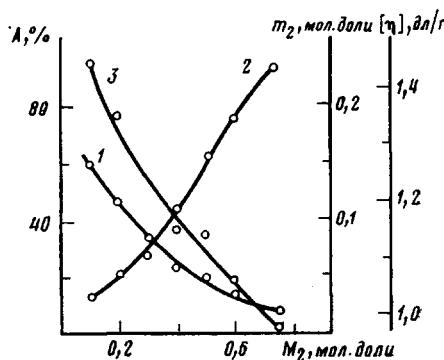


Рис. 1

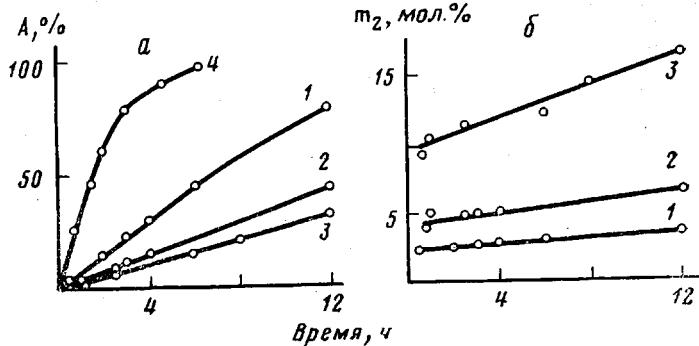


Рис. 2

ности сополимеризации изучены для реакции в ДМФ в присутствии ДАК при 55°, так как при более высоких температурах образуются спиртовые, не растворимые в воде и органических растворителях сополимеры. По данным физико-химического анализа полученные в указанных условиях белые порошкообразные продукты являются статистическими сополимерами, в ИК-спектрах которых наблюдаются полосы поглощения, характеризующие колебания по связям C—O (1660, 625 см<sup>-1</sup>), C—N (1140 см<sup>-1</sup>), N—H (3180, 3330 см<sup>-1</sup>) в звеньях акриламида, O—C—O (960, 1030 см<sup>-1</sup>) и C—Cl (820 см<sup>-1</sup>) в звеньях ТХМД.

С увеличением в реакционной системе количества ТХМД наблюдается закономерное снижение выхода и характеристической вязкости сополимеров и возрастание в них мольной доли ТХМД (рис. 1). Как видно из кинетических кривых (рис. 2, а), процесс сополимеризации протекает без индукционного периода с постепенно уменьшающейся во времени скоростью, причем введение уже 0,1 моль. доли ТХМД в исходную смесь приводит к снижению начальной скорости процесса с  $7,95 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с для гомополимеризации акриламида до  $1,94 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с. Дальнейшее увеличение количества ТХМД в мономерной смеси приводит к еще большему замедлению процесса и к более резкому изменению состава сополимера в сторону увеличения в нем звеньев ТХМД по ходу реакции (рис. 2 а, б).

Из результатов сополимеризации на малых конверсиях по методу Тю-

деша — Келена [10] найдены константы сополимеризации  $r_1=8,6\pm 0,1$  и  $r_2=0,037\pm 0,003$ . Точные значения констант, вычисленные методом «сравнения и случайных направлений» [11] по результатам оптимальных экспериментов, спланированных в соответствии с работой [12], с вероятностью 95% равны:  $r_1=9,0\pm 0,8$  и  $r_2=0,003\pm 0,001$ .

Значительное различие в активностях реагирующих мономеров приводит к заметной композиционной неоднородности продуктов сополимеризации, причем, как видно из рис. 3, неоднородность сополимеров по составу

Таблица 2

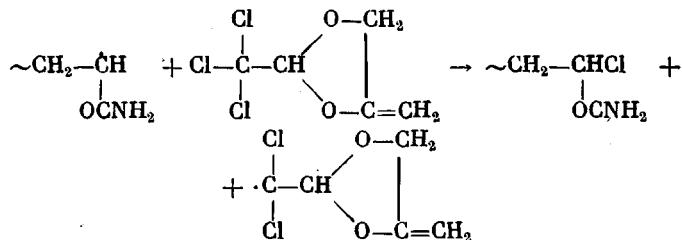
Значения параметра неоднородности сополимеров по составу  $F$  и зависимость средней длины звеньев из однотипных мономеров  $\bar{l}$  от глубины превращения для различных составов исходной смеси акриламида — ТХМД

Глубина превращения, %	$\bar{l}_1$	$\bar{l}_2$	$\bar{l}_1$	$\bar{l}_2$	$\bar{l}$	$\bar{l}_s$
	90 : 10 *; $F=0,0024$	70 : 30; $F=0,0036$	70 : 30; $F=0,0036$	50:50; $F=0,0122$	—	—
2,0	39	1	11	1	5	1
7,2	36	1	10	1	4	1
15,7	33	1	9	1	3	1
23,5	30	1	8	1	3—2	1
33,3	28	1	6	1	2	1
47,2	20	1	5	1	—	—
60,4	15	1	—	—	—	—
78,0	9	1	—	—	—	—

\* Исходное соотношение акриламида : ТХМД.

возрастает с увеличением количества ТХМД в исходной смеси. Об этом же свидетельствуют и вычисленные в соответствии с работой [13] значения параметра  $F$ , количественно характеризующего композиционную неоднородность сополимеров (табл. 2). Макромолекулы сополимеров представляют собой разделенные единичными звеньями ТХМД блоки из звеньев акриламида, средняя длина которых уменьшается с уменьшением мольной доли акриламида в исходной смеси и с увеличением глубины превращения.

Методом турбидиметрического титрования установлено, что увеличение содержания ТХМД в исходной мономерной смеси приводит к получению более низкомолекулярных и полидисперсных продуктов (рис. 4). Эти результаты в совокупности с данными рис. 2, а свидетельствуют о высокой активности ТХМД в реакции передачи цепи, протекающей, вероятно, по  $\text{CCl}_3$ -группе с образованием относительно малореакционноспособного радикала.



Участие  $\text{CCl}_3$ -группы молекулы ТХМД в обрыве растущих цепей подтверждено наличием хлора в ПАА, полученном с добавками не вступающего в сополимеризацию 2-трихлорметил-1,3-диоксолана.

С целью введения разнообразных функциональных и ионогенных групп в макромолекулы сополимеров проведен ряд полимераналогичных превращений их по амидным группам (табл. 3). В результате химических моди-

Таблица 3

## Полимераналогичные превращения сополимеров

Реакция	Соотношение звенья А : реагент	T°	Продолжительность, мин	Состав полученного продукта, мол. %			Степень превращения, %
				А	ТХМД	Другие звенья	
Щелочной гидролиз	A : NaOH = 1 : 1	95	100	42,9	4,6	52,5 (—CH <sub>2</sub> CH(COOH)—)	61,9
Взаимодействие с гидроксиламином	A : NH <sub>2</sub> OH · HCl = 1 : 2	100	4	78,9	8,4	12,7 (—CH <sub>2</sub> CH(CONHOH)—)	16,5
Метилолирование	A : CH <sub>2</sub> O = 1 : 2	70	90	59,3	6,7	33,6 (—CH <sub>2</sub> CH(CONHCH <sub>2</sub> OH)—)	44,9
Сульфометилирование (pH 9)	A : CH <sub>2</sub> O : NaHSO <sub>3</sub> = 1 : 1 : 1	50	270	56,1	2,5	17,3 (—CH <sub>2</sub> CH(CONHCH <sub>2</sub> OH)—) 24,1 (—CH <sub>2</sub> CH(CONHCH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na)—)	45,5
Аминометилирование (pH 10)	A : CH <sub>2</sub> O = 1 : 1 A : HNEt <sub>2</sub> = 1 : 1	50 73	60 30	47,2 3,5	3,5	21,4 (—CH <sub>2</sub> CH(CONHCH <sub>2</sub> OH)—) 27,8 (—CH <sub>2</sub> CH(CONHCH <sub>2</sub> NET <sub>2</sub> )—)	44,1
Реакция Гофмана	A : NaOCl = 1 : 2,4	25	60	62,4	16,6	20,9 (—CH <sub>2</sub> CH(N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> )—)	26,0
Окислительный гидролиз	A : HNO <sub>2</sub> = 1 : 1	25	5	78,9	8,4	12,7 (—CH <sub>2</sub> CH(COOH)—)	16,5

фикаций получены тройные (а в случае сульфометилирования и аминометилирования четверные) сополимеры, состав и химическая структура которых установлены с помощью обычных методов элементного, спектрального и функционально-химического анализа. Модифицированные сополимеры характеризуются лучшей растворимостью в воде и проявля-

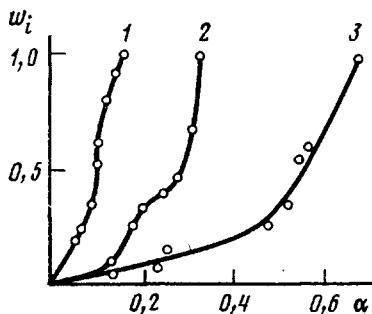


Рис. 3

Рис. 3. Интегральные кривые распределения сополимеров по составу. Содержание ТХМД в исходной смеси 0,1 (1), 0,3 (2) и 0,5 мол. доли (3)

Рис. 4. Интегральные ( $I'-3'$ ) и дифференциальные (1—3) кривые турбидиметрического титрования сополимеров акриламида — ТХМД. Содержание ТХМД в исходной смеси 0,1 (1,  $I'$ ), 0,2 (2,  $2'$ ) и 0,5 мол. доли (3,  $3'$ )

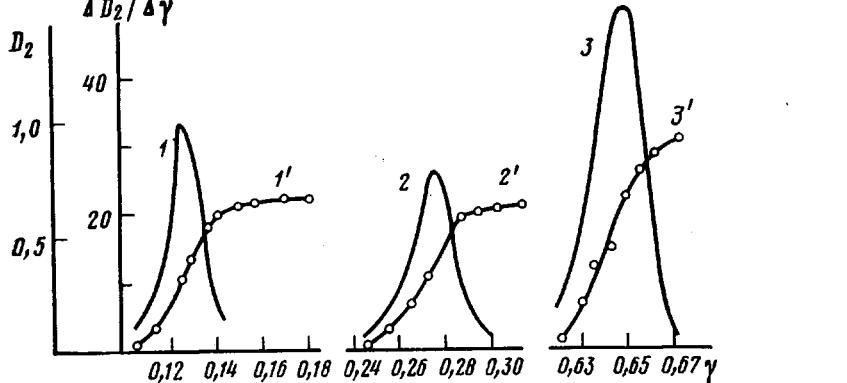


Рис. 4

ют в большинстве случаев полиэлектролитные свойства. Сочетание в макромолекулах сополимеров звеньев ТХМД и акриламида с такими функциональными группами, как  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-SO_3Na$ ,  $-NH_3^+$ ,  $Cl^-$  и др., обеспечивает возможность проведения широких медико-биологических испытаний синтезированных сополимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Савицкая М. Н., Холодова Ю. Д. Полиакриламид. Киев: Техника, 1969. 187 с.
- Мирскова А. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 1967. 189 с.
- Тизенберг Г. М., Мирскова А. Н., Круглова В. А., Кузнецов И. Г. В кн.: Тез. докл. II конф. по водорастворимым полимерам. Иркутск, 1982, с. 155.
- Мирскова А. Н., Атавин А. С., Проскурина Т. С. Химия гетероциклич. соед., 1972, № 5, с. 601.
- Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.
- Кейл Б. Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966. 751 с.
- Касьянова А. А., Добринина Л. Е. Лабораторный практикум по физике и химии высокомолекулярных соединений. М.: Легкая индустрия, 1979, с. 64.
- Schiller A. M., Suen T. J. Ind. Engng Chem., 1956, v. 48, № 5, p. 2132.
- Мягченков В. А., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 4, с. 251.
- Tudos F., Kelen T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 10, p. 2277.

11. Гершенгорн Г. И. В кн.: Информационный сб. тр. вычислительного центра Иркутск. гос. ун-та, 1966, вып. 1, с. 59.
12. Tidwell P. W., Mortimer G. A. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, p. 369.
13. Кузнецов Е. В., Дивгун С. М., Бударина Л. А., Аввакумова Н. Н. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1977, с. 38.

Иркутский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
23.X.1982

УДК 541.64.539.2

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ПОЛУЧЕННОГО НА ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН – ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ

*Трубицына С. Н.*

Ранее [1] были описаны закономерности радикальной полимеризации N-винилпирролидона (ВП), протекающей в полярной среде (вода) при умеренных температурах (15–22°) на инициирующей системе ВП – персульфат калия. Настоящая работа посвящена изучению строения образующегося в этих условиях поливинилпирролидона (ПВП-1) и полимера, синтезированного в водном растворе ВП при 60° в присутствии ДАК в качестве инициатора (ПВП-2).

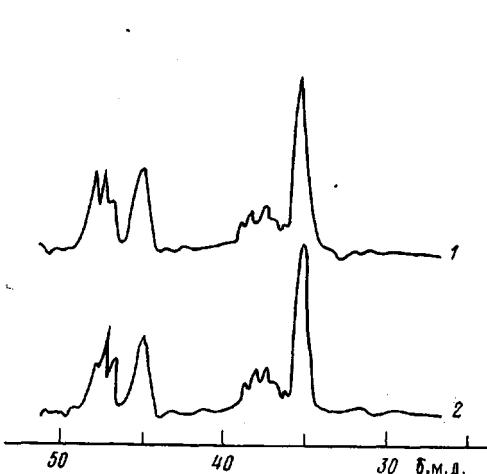


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПВП-1 (1) и ПВП-2 (2)

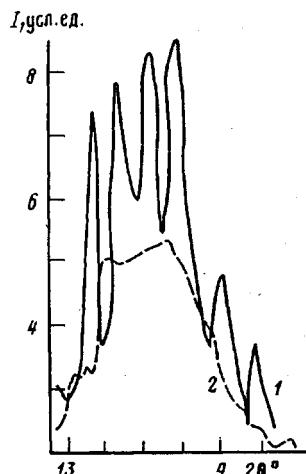


Рис. 2. Дифрактограммы ПВП-1 (1) и ПВП-2 (2)

Структуру нефракционированных ПВП-1 ( $M=0,13 \cdot 10^6$ ) и ПВП-2 ( $M=0,2 \cdot 10^6$ ), очищенных от примесей многократным переосаждением из водного раствора в ацетон и высушенных в вакууме до постоянного веса, оценивали по результатам рентгенографических, электронно-микроскопических и спектральных исследований. Дифрактограммы записывали на дифрактометре ДРОН-2, используя медное излучение, фильтрованное никелем; дифракционные кривые приводили к одинаковой интенсивности первичного пучка и к одинаковой толщине образца. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали на спектрометре XL-100 фирмы «Вариан» на частоте 25,16 МГц в  $\text{D}_2\text{O}$  при 80°,