

4. Berens A. R. Polymer, 1977, v. 18, № 7, p. 697.
5. Berens A. R. Polymer, 1978, v. 19, № 5, p. 489.
6. Berens A. R. J. Macromol. Sci., 1977, v. 14, № 4, p. 483.
7. Berens A. R. Polymer Engng Sci., 1980, v. 20, № 1, p. 95.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию  
23.IV.1982

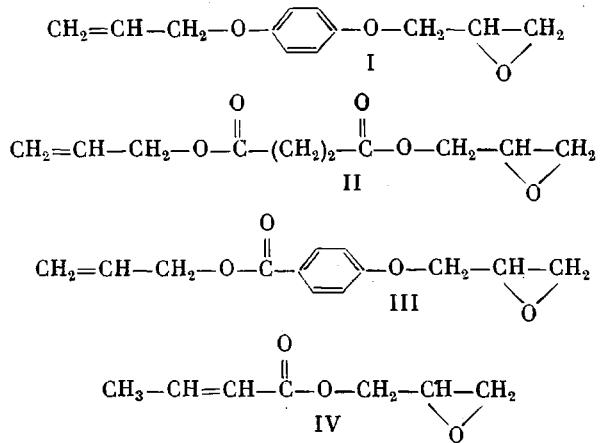
УДК 541.64 : 547(745+422)

## СОПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ЭПОКСИДСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

*Коршак В. В., Штильман М. И., Табидзе Р. П.,  
Корнаков М. Я., Залукаева Т. П.*

Реакционноспособные полимеры в последнее время привлекают большое внимание. Это обусловлено, в частности, интенсивно расширяющимся их использованием в качестве носителей и модификаторов различных природных и синтетических биологически активных соединений. Заметное место среди таких полимеров занимают высокомолекулярные соединения, содержащие эпоксидные группы, не требующие дополнительного активирования и способные вступать в различные химические реакции в достаточно мягких условиях [1, 2]. В то же время набор известных эпоксидсодержащих полимеров, которые могут быть использованы в качестве таких носителей и модификаторов, весьма ограничен.

В настоящей работе описан синтез новых водорастворимых сополимеров N-венилпирролидона и ряда ненасыщенных эпоксидсодержащих соединений — аллилглицидилового эфира гидрохинона (I), аллилглицидилового эфира янтарной кислоты (II), аллилового эфира *n*-глицидоксибензойной кислоты (III), а также глицидилового эфира кротоновой кислоты (IV):



Наличие в этих соединениях радикалов различного строения давало возможность получать на их основе продукты, обладающие различной реакционной способностью. Влияло различие в строении таких мономеров и на их способность к сополимеризации. Для сравнения в ряде случаев в работе использовали сополимер N-венилпирролидона с аллилглицидиловым эфиром [3].

Исходные мономеры I и III, II, IV получали по методикам работ [4, 5, 6] соответственно. Их чистоту контролировали тонкослойной или газожидкостной хроматографией. Сополимеризацию проводили в ампулах в среде диоксана в атмосфере аргона в присутствии азодизобутиронитрила. Полученные сополимеры дважды осаждали в диэтиловый эфир. Состав сополимеров определяли по данным элемент-

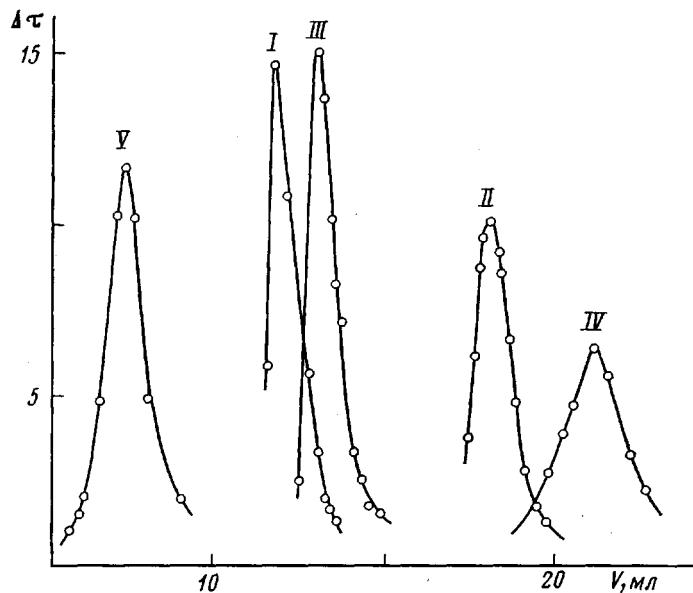


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования сополимеров N-винилпирролидона с I–V ( $V$  – аллилглицидиловый эфир). Содержание аллильного мономера в сополимере ~11 мол.%, исходная концентрация СПЛ в диоксане 2 вес.%, объем раствора 10 мл, осадитель – диэтиловый эфир, 20°

ного анализа и функциональным анализом на эпоксидную группу по Николетту – Поутеру. Температура размягчения сополимеров была определена на консистометре Хеппера (ГДР) при нагрузке 0,3 МПа; кривые турбидиметрического титрования были сняты на абсорбционном-нейфелометре ЛМФ-69.

Для всех пар сомономеров были определены константы сополимеризации по методу Файнемана – Росса с последующей обработкой по методу наименьших квадратов. При этом состав сополимеров, определенный по данным элементного анализа и по данным функционального анализа эпоксидных групп, практически совпадал.

По найденным значениям констант сополимеризации были рассчитаны значения констант  $e$  и  $Q$  с использованием полуколичественной схемы Алfreя – Прайса. Наряду с этими величинами в табл. 1 приведены значения параметров блочности полученных сополимеров.

Таблица 1

Параметры сополимеризации N-винилпирролидона с эпоксидсодержащими мономерами ( $M_2$ )

$M_2$	Константы сополимеризации		$Q^*$	$e$	Параметр блочности **
	$r_1$	$r_2$			
I	$2,45 \pm 0,09$	$0,25 \pm 0,03$	0,027	-0,40	34
II	$0,95 \pm 0,07$	$0,26 \pm 0,02$	0,038	-0,04	36
III	$3,69 \pm 0,78$	$0,89 \pm 0,40$	0,011	-0,045	19,0
IV	$0,36 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,01$	0,069	0,37	67,0

\* Для N-винилпирролидона выбраны значения  $Q$  и  $e$  0,14 и -1,14.

\*\* Найдены для содержания сомономера  $M_2$  в исходной смеси и в сополимере соответственно I (38,7 и 14,8); II (21,2 и 17,8); III (15,0 и 12,2); IV (30,0 и 32,5 мол.%).

Оценивая данные, полученные при определении параметров сополимеризации, можно отметить, что из использованных эпоксидсодержащих мономеров наибольшую склонность к образованию чередующихся структур при сополимеризации с N-винилпирролидоном проявляет глицидиловый эфир кротоновой кислоты. Этот сополимер имел максимальный параметр блочности, что подтверждает образование продукта с низкой блочностью

по IV. Наиболее статистическая структура образуется при сополимеризации N-винилпирролидона и аллилглицидилового эфира *n*-оксибензойной кислоты ( $r_1 \cdot r_2 = 3,32$ ).

Турбидиметрическое титрование полученных сополимеров в системе диоксан — диэтиловый эфир показало, что они представляют собой продукты с мономодальным распределением по ММ и не содержат примесей гомополимеров. При этом обращает на себя внимание тот факт, что сополимер глицидилового эфира кротоновой кислоты имеет заметно более широкое ММР, чем сополимеры аллильных мономеров (рис. 1).

**Таблица 2**  
Некоторые свойства сополимеров N-винилпирролидона и эпоксидсодержащих мономеров

M <sub>2</sub>	Содержание сомономера M <sub>2</sub> в сополимере, мол. %	$\eta_{\text{пр}} \cdot \text{дл}/\text{г}$ *	$T_{\text{размачч}}, \text{К}$	Параметры растворимости ** ( $\text{мДж}/\text{м}^3$ ) <sup>1/2</sup>	
				A	B
I	5,2	0,12	405	18,69—24,10	19,00—26,41
	7,6	0,07	347		
	10,1	0,05	345		
II	7,4	0,19	381	19,00—24,10	18,90—26,41
	11,9	0,15	375		
	14,5	0,10	361		
III	3,6	0,34	381	19,92—24,10	19,00—26,41
	8,6	0,30	375		
	12,6	0,28	361		
IV	11,6	0,27	412	19,00—24,10	18,90—26,41
	16,3	0,24	409		
	20,4	0,20	374		

\* Определена в ДМФ при концентрации 0,5 г/дл при 25°.

\*\* В растворителях с низкой (A), средней (B) способностью к образованию водородной связи [7]. В растворителях с сильной способностью к образованию водородной связи для всех сополимеров параметр растворимости равен 21,25 — 48,01 ( $\text{мДж}/\text{м}^3$ )<sup>1/2</sup>.

Следует отметить, что положение максимумов, отвечающих выпадению сополимеров различного строения, показывает, что в выбранной системе растворитель — осадитель наихудшей растворимостью обладают сополимеры, содержащие ароматические группы в боковой цепи. Лучше всего растворялся сополимер на основе IV, несмотря на то, что он имел большую приведенную вязкость. Вероятно, в исследованных пределах ММ их величины имели подчиненный характер, а на процессы осаждения сополимеров в первую очередь оказывало влияние химическое строение.

Некоторые свойства полученных сополимеров приведены в табл. 2. Как видно, с увеличением содержания аллильного мономера и IV в сополимерах вязкость последних понижалась, что определяется известной повышенной способностью соединений аллильного типа к реакции передачи цепи.

Эти сополимеры растворялись в растворителях всех трех групп в пределах параметров растворимости, указанных в табл. 2. Нужно отметить, что, хотя растворение из твердой фазы в растворителях первой группы начинается с параметров растворимости, характерных для ароматических углеводородов (толуол, бензол), из раствора в диоксане полученные сополимеры не осаждались в растворители первой группы и с более низкими параметрами растворимости, в том числе в алифатические углеводороды. Лучшим осадителем для этих сополимеров оказался растворитель второй группы — диэтиловый эфир, имеющий параметр растворимости 15,12 ( $\text{мДж}/\text{м}^3$ )<sup>1/2</sup>.

Сольватируемость сополимеров в растворителях трех групп (со слабой

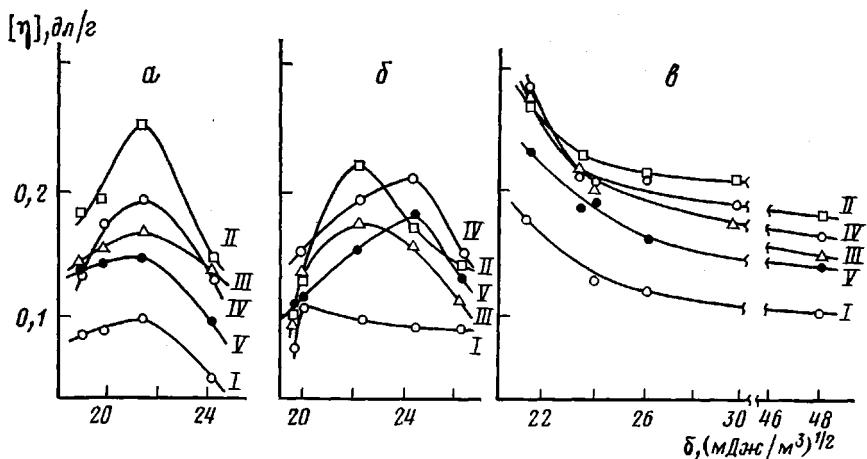


Рис. 2. Значения  $[\eta]$  растворов сополимеров в растворителях, отличающихся слабой (а), средней (б) и сильной (в) склонностью к образованию водородной связи ( $\delta$  — параметр растворимости растворителей). Обозначения те же, что и на рис. 1. Растворитель (в порядке возрастания  $\delta$  от точки слева направо): а: хлороформ, дихлорэтан, нитрометан, ацетонитрил; б: ацетон, диоксан, DMAA, DMF, DMSO; в: уксусная кислота, *n*-бутиловый спирт, изопропанол, этанол, метанол, вода

(А), средней (Б) и сильной (В) способностью к образованию водородной связи) была охарактеризована значениями характеристической вязкости сополимеров в различных растворителях. Как видно из рис. 2, в группах растворителей А и Б, зависимость характеристической вязкости от параметра растворимости имеет экстремальный характер с максимумом  $\sim 22\text{--}24$  ( $\text{мДж}/\text{м}^3$ ) $^{1/2}$ .

В то же время в третьей группе растворителей наблюдается падение характеристической вязкости при переходе от уксусной кислоты к воде, т. е. к более полярному растворителю. Очевидно, с увеличением полярности среды макромолекулы сополимеров в растворителях группы В приобретают более компактную форму.

Как видно из табл. 2, температуры размягчения, определенные на консистометре для таблетированных образцов в выбранном интервале степени содержания аллильного мономера, увеличиваются с уменьшением содержания последнего, очевидно, ввиду разрывляющего действия звеньев, имеющих достаточно длинные заместители.

Таким образом, полученные сополимеры представляют собой продукты, растворимые в широком круге растворителей, имеющие относительно небольшие ММ и достаточно узкое ММР. Они сохраняют растворимость в воде при содержании аллильного мономера 10–15 мол. %, что вполне позволяет рассматривать их как потенциальные водорастворимые носители или модификаторы биологически активных веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Штильман М. И. Успехи химии, 1979, т. 46, № 11, с. 2061.
2. Kalal J. J. Polymer Sci. Polym Symp., 1978, № 62, p. 251.
3. Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 942.
4. Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П., Табидзе Р. П. Сообщ. АН ГССР, 1980, т. 99, № 2, с. 365.
5. Шур А. М., Погребной И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 6, с. 711.
6. Ростовский Е. Н., Лис А. Л., Арбузова И. А. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 10, с. 1792.
7. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1224.
8. Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
26.IV.1982