

ароматических фрагментов, содержащих $\sim 8-12$ колец и включающих азот в качестве гетероатома.

В заключение отметим, что рассмотренные нами структурные модели не включали кислород в форме различных функциональных групп, как это предлагается в работах [12, 13]. Представляется, что наличие кислорода во фрагментах полисопряжения может приводить к некоторому изменению в распределении спиновой плотности вследствие частичной локализации неспаренного спина на ядрах кислорода, не обладающих магнитным моментом. В то же время, образование кислородсодержащих функциональных групп может приводить к нарушению полисопряжения, и, следовательно, к уменьшению протяженности фрагментов полисопряжения. Учет этих факторов может позволить дальнейшую детализацию структуры термостабилизированного ПАН.

Авторы благодарны Б. А. Гланцу за проведение расчетов на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касаточкин В. И., Каргин В. И. Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 5, с. 1084.
2. Bahl O. P., Manocha J. M., Jain G. C. J. Sci. Ind. Res., 1979, v. 38, № 1411, p. 537.
3. Hasegawa S., Shimizu I. J. Appl. Phys. Japan, 1970, v. 9, № 8, p. 953.
4. Sootha C. D., Tripatti I. C. Carbon, 1975, v. 13, № 2, p. 147.
5. Гачковский В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2207.
6. Берлин А. А., Дубинская А. М., Московский Ю. С. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 3, с. 1938.
7. Grassy N., Hay J. N. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, p. 189.
8. Houtz R. C. Text Res. J., 1950, v. 20, № 11, p. 776.
9. Лебедев Я. С., Муромцев В. И. ЭПР и релаксация стабилизированных свободных радикалов. М.: Химия, 1972.
10. Блюменфельд Л. А., Кукушкин А. К. Курс квантовой химии и строения молекул. М.: МГУ, 1980, с. 130.
11. Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. М.: Мир, 1973.
12. Warner S. B., Peebles L. H., Uhlmann D. R. J. Mat. Sci. Engng, 1979, v. 14, № 3, p. 556.
13. Watt W. In: Carbon'80. III Internat. Carbon Conf. (Internat. Kohlenstofftagung). Baden-Baden, 1980, S. 688.

Поступила в редакцию
2.IX.1985

УДК 541.64 : 542.952

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Круглова В. А., Анненков В. В., Большидоворская Р. Л.,
Добрынина Л. М., Калабина А. В.

Полимеры на основе N-винилпирролидона (ВПД) находят применение в медицине, в частности для детоксикации крови [1]. С другой стороны, полимеры винилазолов (ВАЗ) обладают тромболизирующими и антиоксидантными свойствами [2]. С целью получения новых физиологически активных полимеров в настоящей работе изучена сополимеризация ВПД с рядом ВАЗ: 1-винил-3-амино-1,2,4-триазолом (ВАТ-3), 1-винил-3-ациламино-1,2,4-триазолом (ВААТ-3), 5-винилтетразолом (ВТ) и 1-винил-5-аминотетразолом (ВАТ-4).

ВАТ-3 (т. пл. 132°), ВААТ-3 (т. пл. 161°), ВТ (т. пл. 127°) и ВАТ-4 (т. пл. 156°) синтезировали и очищали по методикам [3, 4]. ВПД очищали многократной вакуумной перегонкой (т. кип. 65°/0,19 кПа, n_D^{20} 1,5117); растворители и инициатор (ДАК) — по обычным методикам [5, 6]. Сополимеры синтезировали в ампулах в атмосфере инертного газа при 60°. По окончании реакции сополимеры осаждали диэтиловым эфиrom, очищали переосаждением и промывкой осадителем, сушили в вакууме до постоянного веса. Состав сополимеров рассчитывали по данным элемент-

ного анализа на азот и потенциометрического титрования (для сополимеров ВПД – ВТ). Константы сополимеризации рассчитывали по интегральному методу [7], параметры микроструктуры – в соответствии с работой [8]. Вискозиметрические исследования проводили в вискозиметре Уббелоде при 20°. Потенциометрическое титрование 0,01 м. (в пересчете на звенья ВТ) водных растворов сополимеров ВПД – ВТ в 0,02 м. NaOH с добавлением 0,1 моль/л NaCl осуществляли 0,1 м. раствором HCl в термостатированной ячейке на потенциометре pH-340. Необходимость предварительного растворения сополимеров в растворе NaOH связана с их нерастворимостью в воде, как и сополимеров ВПД с метакриловой кислотой [9]. Величины рН рассчитывали в соответствии с методикой [10]. ИК-спектры сополимеров сняты в вазелиновом масле на приборе UR-20.

При радикальной сополимеризации ВПД с ВАЗ получены белые порошкообразные продукты, содержащие (по данным ИК-спектроскопии) звенья ВПД и соответствующего ВАЗ (полосы поглощения 1660, 1290 см⁻¹, характеризующие соответственно валентные колебания связей C=O и C–N в звеньях ВПД; 1075, 1250, 1450, 1580 см⁻¹ и 1030, 1210, 1560 см⁻¹ – колебания тетразольного и триазольного колец соответственно; широкая полоса 2500–3700 см⁻¹ – колебания ассоциированных связей N=N...N).

Как видно из табл. 1, повышение содержания ВТ и ВААТ-4 в исходной смеси мономеров приводит к увеличению выхода сополимера, в то время как ВАТ-3 и ВААТ-3 вызывают его снижение, что вероятно, связано с более электронодонорным характером триазольных заместителей. Сополимеры состоят из коротких последовательностей звеньев сомономеров за исключением сополимеров ВПД – ВААТ-3, содержащих длинные блоки звеньев ВААТ-3.

Константы сополимеризации (табл. 2) свидетельствуют о том, что исследуемые ВАЗ в сополимеризации активнее, чем ВПД. Возрастание (во-преки ожидаемому) активности ВАЗ с уменьшением числа атомов азота

Таблица 1

Сополимеризация ВПД (M_1) с ВАЗ (M_2)
([ДМФА]=200 вес.%, [ДАК]=0,2 вес.% от ΣM , время 5 ч)

M_2	Состав исх. смеси, мол. доли		Выход, вес. %	Состав сополимера, мол. доли		$[\eta]$ (H ₂ O), дЛ/г	Средние длины блоков	
	M_1	M_2		m_1	m_2		\bar{l}_1	\bar{l}_2
BAT-3	0,91	0,09	59,4	0,914	0,086	0,93	2,9	1,1
	0,82	0,18	58,9	0,686	0,314	1,25	1,9	1,2
	0,64	0,36	57,1	0,235	0,765	1,70	1,3	1,5
	0,54	0,46	55,3	0,278	0,722	2,15	1,2	1,8
	0,43	0,57	47,3	0,248	0,752	1,91	1,1	2,2
	0,24	0,76	20,0	0,212	0,788	2,08	1,1	4,0
ВААТ-3	0,90	0,10	78,2	0,695	0,305	0,31	2,8	1,6
	0,70	0,30	65,3	0,505	0,495	0,47	1,5	3,3
	0,48	0,52	53,8	0,110	0,890	0,68	1,2	6,9
	0,37	0,63	37,2	0,079	0,921	0,68	1,1	10,2
	0,09	0,91	31,5	0,019	0,981	0,73	1,0	55,6
BAT-4 *	0,91	0,09	15,1	0,889	0,111	–	6,2	1,1
	0,82	0,18	28,5	0,709	0,291	–	3,3	1,2
	0,62	0,38	35,4	0,524	0,476	–	1,8	1,4
	0,53	0,47	42,6	0,453	0,547	–	1,6	1,6
	0,44	0,56	61,4	0,425	0,575	–	1,4	1,9
	0,25	0,75	76,2	0,390	0,610	–	1,2	3,1
ВТ **	0,95	0,05	13,3	0,733	0,267	0,65	8,0	1,0
	0,80	0,20	33,0	0,525	0,475	2,60	2,5	1,1
	0,60	0,40	51,1	0,465	0,635	–	1,6	1,3
	0,50	0,50	55,4	0,447	0,553	–	1,4	1,4
	0,40	0,60	56,1	0,448	0,552	2,71	1,2	1,7
	0,30	0,70	74,9	0,416	0,584	–	1,2	2,0

* За 1 ч; ** за 1,25 ч; вязкость измерена в 0,1 н. водном растворе NaOH с добавлением 2 моль/л KBr.

Таблица 2
Константы сополимеризации ВПД (M_1) с ВАЗ (M_2)

M_2	r_1	r_2	$1/r_1$
ВАТ-4	0,51±0,05	0,69±0,07	2,0
ВТ	0,37±0,07	0,44±0,03	2,7
ВААТ-3	0,2±0,1	5,4±0,5	5,0
ВАТ-3	0,19±0,03	0,94±0,07	5,3
ВИ *	0,17±0,02	0,95±0,04	5,9

* Константы взяты из работы [11].

в реакции с макрорадикалом, оканчивающимся звеном ВПД (величина $1/r_1$), связано, вероятно, с комплексообразованием между карбонильной группой ВПД и пиридиниевыми атомами азота ВАЗ. Комплекс ВПД с N-винилимидазолом (ВИ) описан в литературе [12]. Нами при смешении ВПД с ВАТ-3 в воде методом УФ-спектроскопии установлено образование КПЗ ($\lambda_{\max}=300-320$ нм) состава 1:1 с константой устойчивости 0,12 л/моль.

Сополимеры ВПД – ВАТ-3 и ВПД – ВААТ-3 растворимы в воде, в отличие от сополимеров ВПД – ВТ и ВПД – ВАТ-4, первый из которых растворим в ДМСО, ДМФА и в водных щелочах за счет ионизации кислотных звеньев ВТ, а второй лишь слабо растворим в ДМСО. Плохая растворимость сополимеров на основе ВТ и ВАТ-4 связана, по-видимому, как и в случае гомополимеров этих ВАЗ, с наличием внутри- и межмолекулярных водородных связей между звеньями ВАЗ [13].

Ассоциация сохраняется и в растворах сополимеров ВПД – ВТ в ДМФА, что проявляется в уменьшении вязкости этих растворов (при хранении в темноте, изолированно от воздуха) в 6 раз за 45 сут. Это может быть связано с постепенным разрушением ассоциатов и достижением равновесных конформаций макромолекул [14]. Характеристическая вязкость сополимеров ВПД и ВАЗ увеличивается при возрастании количества ВАЗ в исходной мономерной смеси (табл.1).

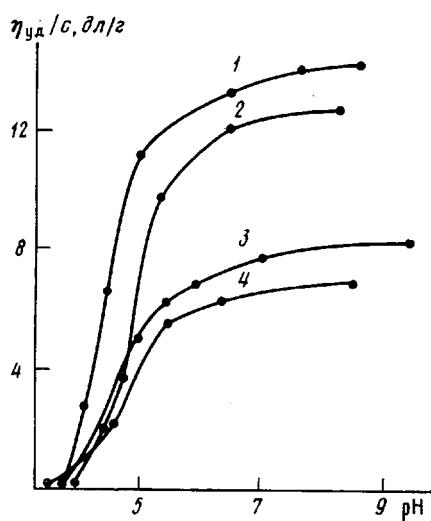


Рис. 1

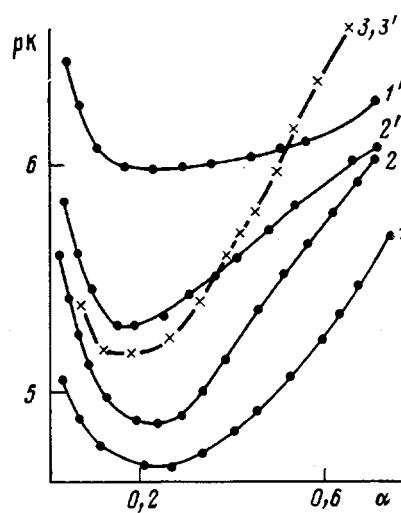


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости растворов сополимеров ВПД – ВТ от pH среды. $[ВПД]=0,100$ (1), 0,348 (2), 0,447 (3) и 0,495 мол. долей (4)

Рис. 2. Зависимость pK от степени ионизации α сополимеров ВПД – ВТ. $[ВПД]=0,734$ (1), 0,447 (2), и 0,359 мол. долей (3). $T=20$ (1–3) и 60° (1'–3')

Присутствие в сополимерах ВПД – ВТ тетразольных циклов, обладающих N–H-кислотностью, сделало интересным исследование полиэлектролитных свойств данных сополимеров. Зависимость приведенной вязкости растворов сополимеров в 0,1 м. растворе NaCl от pH среды (рис. 1) имеет вид, характерный для растворов слабых полиэлектролитов, причем возрастание вязкости с ростом pH, связанное с увеличением размера макромолекул при ионизации, происходит тем значительнее, чем больше ВТ в сополимере.

Результаты потенциометрического титрования сополимеров ВПД–ВТ, представленные на рис. 2, показывают наличие начальных участков снижения рК с ростом α , что может быть связано с разрушением компактной структуры макромолекул, стабилизированной водородными связями между мономерными звеньями. Кривые при 20° лежат тем ниже, чем больше звеньев ВПД в сополимере, что, по-видимому, обусловлено большей кислотностью изолированных звеньев ВТ, чем связанных в блоки, в которых может происходить снижение кислотности как за счет комплексообразования, так и в результате уменьшения последовательных констант ионизации N–H-кислотных групп. Кривые зависимости рК от α при 60° лежат выше, чем кривые при 20°, причем сдвиг в область больших рК тем значительней, чем больше звеньев ВПД в сополимере. В случае сополимера, полученного при исходном соотношении мономеров, соответствующем образованию единичных звеньев ВПД (рис. 2, кривые 3, 3'), смещения зависимости рК от α с повышением температуры не наблюдается. Это явление может быть объяснено компактизацией макромолекул сополимеров за счет эндотермических гидрофобных взаимодействий метиленовых групп звеньев ВПД [15], усиливающихся с увеличением температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимеры медицинского назначения/Под ред. Сэндо Манабу. М.: Медицина, 1981, с. 144.
2. Круглова В. А., Айченков В. В., Землянушнова О. В., Казимировская В. Б., Шелкова Т. Б., Кижняев В. Н., Бойко Н. М., Верещагин Л. И. В кн.: Тез. докл. VII Всесоюз. симпос. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Минск: 1985, с. 88.
3. Скворцова Г. Г., Домнин Е. С., Махно Л. П., Воронов В. К., Таряшинова Д. Д., Чипанина Н. Н. Химия гетероцикл. соед., 1973, № 11, с. 1566.
4. Бузилова С. Р., Шульгина В. М., Сакович Г. В., Верещагин Л. И. Химия гетероцикл. соед., 1981, № 9, с. 1279.
5. Лабораторная техника органической химии/Под ред. Кейла Б. М.: Мир, 1966, с. 327.
6. Горопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 84.
7. Jen-Feng Kuo, Chun-Yung Chen. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 4, p. 1117.
8. Зильберман Е. Н. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 33.
9. Ponrathanan S., Rao S. P., Karig S. L. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 8, p. 2183.
10. Nagasawa N., Murase T., Kondo K. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 11, p. 4005.
11. Petrak K. L. Polymer Letters, 1978, v. 16, № 8, p. 393.
12. Скушникова А. И., Бродская Э. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 7, с. 1378.
13. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Верещагин Л. И., Ратовский Г. В. В кн.: Тез. Всесоюз. совещ. «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций». Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983, с. 22.
14. Kulicke W. M. In: Internat. Symp. Macromolec. IUPAC Macro, 1980, v. 4, p. 237.
15. Бектуров Е. А., Бакаурова З. Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981, с. 125.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
3.IX.1985