меров (VI—VIII): имеет место плавление полимера, причем образуется типичная полимерная текстура. Она сохраняется до 216°, после чего происходит кажущаяся изотропизация, образуется ровная темная текстура. Выше 250° вновь возникает обычная полимерная текстура, которая и сохраняется до 270°, после чего происходит изотропизация. Термограмма полимера VIII (n=3) приведена на рисунке. В соответствии с данными наблюдения в поляризационном микроскопе первый пик можно отнести к плавлению полимера, второй, возможно, соответствует фазовому переходу в пределах ЖК-состояния, а третий связан с изотропизацией. Выше 275° происходит частичная деструкция полимера (что соответствует результатам, полученным для других исследованных полимеров этой серии. При охлаждении наблюдавшиеся пики не воспроизводятся.

Возникает вопрос, что происходит с полимером в интервале температур 216—250°. Возможно, образуется гомеотропная текстура. Однако при сдвиге покровного стекла в скрещенных поляроидах оптического микроскопа не наблюдается заметного просветления, что является обычным для гомеотропной текстуры. Можно предположить, что в данном случае образуется оптически изотропная смектическая D-фаза, характеризующаяся кубическим типом упаковки. Поведение полимера VIII (n=3) в поляризационном микроскопе вполне соответствует описанию поведения низкомолекулярных ЖК-соединений, имеющих этот тип мезофазы [4]. Известно всего несколько соединений, имеющих S_D тип мезофазы, причем все они имеют группы, способствующие сильным межмолекулярным взаимодействиям (циано-, нитро-, карбоксильные), и, что особенно интересно, подобный тип мезофазы известен и для 1, 2-*бис*-(4-*н*-алкоксибензоил)гидразинов, т. е. у соединений с группировками типа амидной.

Можно предположить, что у полимера VIII (n=3) в интервале температур 216—250° образуется смектическая D-фаза. Подобного поведения ни один другой из синтезированных нами полимеров не проявляет.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vora R. A., Patel R. G.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1984. V. 110. № 1–4. P. 109.
2. *Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Кузнецов И. П., Лайус Л. А.* // Журн. прикл. химии. 1977. № 10. С. 2354.
3. *Bilibin A. Yu., Tencovtev A. V., Skorokhodov S. S.* // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 2. S. 209.
4. *Gray G. W., Goody J. W.* Smectic Liquid Crystals-Textures and Structures. Glasgow, 1984. P. 68.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22.VII.1988

УДК 541.64:542.952

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДНЫМИ ЭФИРАМИ АКРИЛОВОЙ, МЕТАКРИЛОВОЙ И КРОТОНОВОЙ КИСЛОТ

Назарова О. В., Соловский М. В., Денисов В. М., Панарин Е. Ф., Панасюк Е. М.

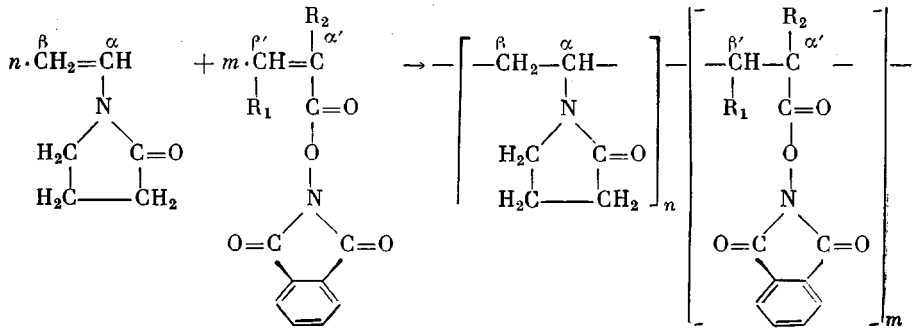
Сополимеры N-винилпирролидона (**ВП**), содержащие различные реакционноспособные группы, широко используются для модификации биологически активных веществ. Значительный интерес представляют сополимеры ВП с активированными эфирами непредельных карбоновых кислот, способные в мягких условиях присоединять амины, аминокислоты, пептиды, белки к полимеру амидной связью. Известны сополимеры ВП

Относительные активности ВП (M_1) и ГФИ-эфиров (M_2) в процессе сополимеризации

Мономер M_2	R_1	R_2	r_1	r_2
ГФИ-АК	H	H	0,018±0,018	0,033±0,027
ГФИ-МАК	H	CH_3	0,025±0,016	2,28±0,32
ГФИ-КК	CH_3	H	0,126±0,039	0,014±0,029

с N-гидроксисукцинимидным эфиром акриловой кислоты [1], с N-гидроксифталимидными (**ГФИ**) эфирами акриловой [2, 3], метакриловой и кротоновой кислот [3]. Возможно введение реакционноспособных эфирных групп в сополимеры ВП в результате полимераналогичных превращений [4]. Однако, процессы сополимеризации ВП с реакционноспособными эфирами не исследованы. Настоящая работа посвящена изучению сополимеризации ВП- с ГФИ-эфирами акриловой, метакриловой и кротоновой кислот и структуры полученных сополимеров.

ВП очищали двукратной перегонкой в вакууме над смолой КУ-2. ГФИ-эфиры непредельных кислот синтезировали по методике [3]. Процесс сополимеризации проводили в атмосфере аргона в ДМФА, очищенном по методу [5], при 60±0,1° в присутствии ДАК. Сополимеры выделяли осаждением в диэтиловый эфир. Состав полученных продуктов определяли спектрофотометрически по полосе поглощения звеньев ГФИ-эфиров, $\lambda_{макс}$=295 нм. Для вычисления относительных активностей сомономеров и среднеквадратичных ошибок их определения применяли аналитический метод Езриелева–Брохиной–Роскина с использованием точного интегрального уравнения Майо–Льюиса [6]. Расчеты проводили на вычислительной машине ЭВМ ЕС-1033. Кинетику сополимеризации исследовали дилатометрически на начальных стадиях превращения. Спектры ЯМР ^{13}C снимали в 8%-ном растворе ДМСО-d_6 при комнатной температуре на спектрометре «Bruker AM-500» (125 МГц). Хим. сдвиги определяли относительно сигнала растворителя и переводили в шкалу δ. Сополимер имел следующее строение:



Исследованные мономерные ГФИ-эфиры обладают разной реакционной способностью в процессе сополимеризации с ВП. ГФИ-эфир кротоновой кислоты (**ГФИ-КК**), как и другие производные кротоновой кислоты, не склонен к гомополимеризации; найденное для него значение $r_2 \simeq 0$ (таблица), при этом $r_1 < 1$. Таким образом, оба типа макрорадикалов имеют бóльшую тенденцию к взаимодействию с мономером иной природы, чем со своим мономером. Введение в систему эфира кротоновой кислоты приводит к снижению скорости процесса, тем большему, чем выше содержание ГФИ-КК в смеси мономеров.

Как видно из таблицы, значения r_2 для ГФИ-эфиров акриловой (**ГФИ-АК**) и метакриловой (**ГФИ-МАК**) кислот различны. В системе ВП – ГФИ-МАК $r_2 > 1$, $r_1 \simeq 0$, т. е. образующийся сополимер при малых степенях конверсии должен быть обогащен ГФИ-МАК при любом исходном соотношении мономеров. Для пары ВП – ГФИ-АК значения r_1 и r_2 близки к нулю, что соответствует образованию на начальной стадии процесса чередующегося сополимера для любого состава исходной мономерной

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси. $[M_1+M_2]=0{,}9$ моль/л; [ДАК]=0,03 моль/л. Сополимеры ВП с ГФИ-АК (*1*) и ВП с ГФИ-МАК (*2*)

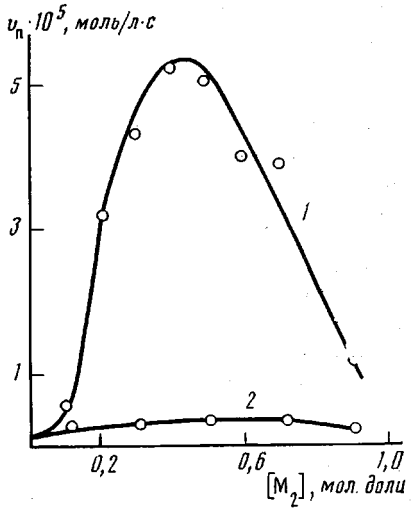


Рис. 1

Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C звеньев ВП; *1* – ПВП, *2* – сополимер ВП с ГФИ-АК (48 мол.% звеньев эфира)

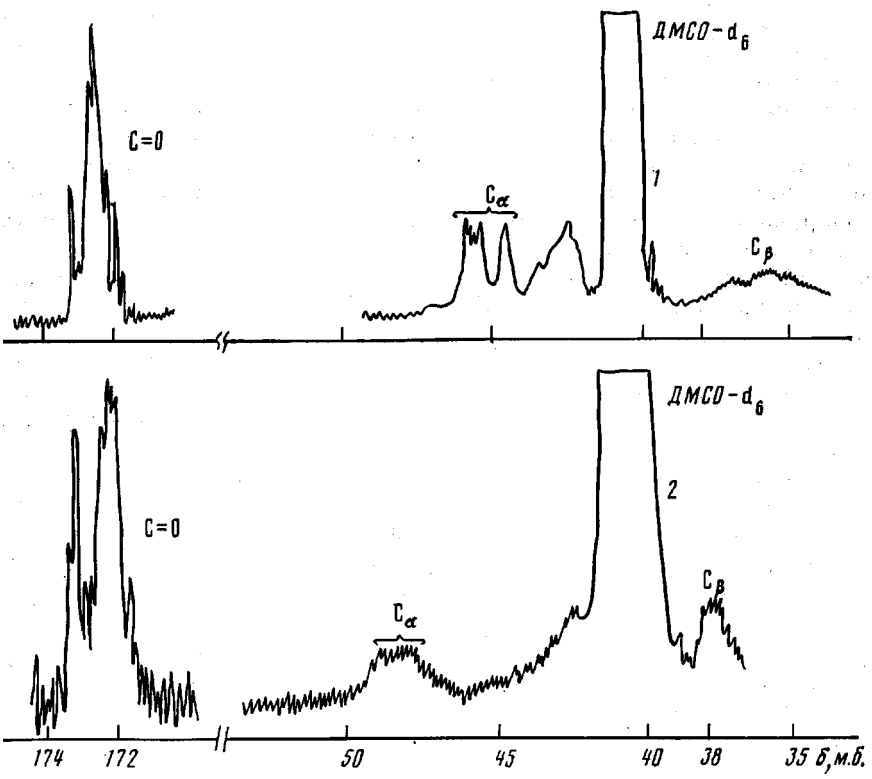


Рис. 2

смеси. Известные из литературы значения r_1 и r_2 для пары ВП(M_1) – ММА(M_2) различны у разных авторов, но всегда $r_2>1$, а $r_1<1$ или $r_1\simeq0$ [7, 8]. Для системы ВП – метилакрилат найдены значения $r_2=0{,}27\pm0{,}16$ и $r_1=0{,}04\pm0{,}024$ [9].

Таким образом, существующие в литературе величины относительных активностей ВП и эфиров карбоновых кислот не противоречат найденным нами значениям r_1 и r_2.

Скорость процессов сополимеризации ВП с ГФИ-АК и ГФИ-МАК

выше скорости гомополимеризации ВП. Наиболее высокие значения скорости найдены для пары ВП – ГФИ-АК. При этом кривая зависимости скорости от состава исходной мономерной смеси имеет максимум при $[M_2]=0{,}4$. Для $[M_2]=0{,}3-0{,}7$ скорость сополимеризации ВП с ГФИ-АК на порядок выше скорости процесса в системе ВП – ГФИ-МАК (рис. 1). Характер зависимости скорости сополимеризации от содержания эфира в мономерной смеси, содержащей ГФИ-АК, типичен для процессов чередующейся сополимеризации [10, 11].

Методом ЯМР ^{13}C исследована структура сополимеров ВП с ГФИ-АК и ГФИ-МАК, полученных при эквимольном содержании сомономеров в исходной смеси. При конверсии соответственно 77 и 89% сополимеры содержали 48,1 и 47,6 мол.% звеньев активированного эфира. В спектре сополимера ВП с ГФИ-МАК положение всех сигналов совпадает с положением сигналов в спектрах гомополимеров ВП и ГФИ-МАК. Это свидетельствует о наличии более или менее длинных последовательностей звеньев одного вида вдоль цепи, т. е. о существовании блоков. Сигналы атомов C_α и C_β звеньев ВП в сополимере с ГФИ-АК смещены в сторону слабых полей по сравнению с соответствующими сигналами гомополимера. При этом сигнал C_β в спектре сополимера более узкий, чем в спектре поливинилпирролидона (ПВП). Сигнал углерода карбонильной группы звена ВП в спектре сополимера сильнее расщеплен, чем в спектре ПВП (рис. 2). Положение сигналов звеньев ГФИ-АК в сополимере не отличается от положения сигналов ПГФИ-АК, но в сополимере сигнал $C_{\beta'}$ уже, чем в гомополимере. Указанные различия в спектрах ЯМР ^{13}C не дают однозначного подтверждения строгого чередования звеньев. Однако они свидетельствуют о том, что в сополимере ВП с ГФИ-АК в отличие от сополимера с ГФИ-МАК микроокружение звеньев отличается от микроокружения в гомополимерах, что может быть связано только с большей степенью чередования звеньев.

Методом ПМР и УФ-спектроскопии не удалось обнаружить наличия комплексообразования ВП с ГФИ-АК в ДМФА. Вместе с тем, как показано в работах [10, 11], образование комплексов сомономеров не является фактором, обязательным для процесса чередующейся сополимеризации. Возможно, обнаруженная тенденция к чередованию звеньев для системы ВП – ГФИ-АК обусловлена высокими скоростями перекрестного роста цепи.

Проведенное исследование показало, что путем сополимеризации ВП с ГФИ-эфирами возможно получение реакционноспособных сополимеров, различающихся по своей микроструктуре.

Авторы благодарят А. С. Хачатурова и А. И. Кольцова за участие в спектроскопической части работы и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ferruti P., Paoletti P.* Pat. 4288152 USA // Chem. Abstrs. 1981. V. 94. № 12. P. 903.
2. *Aquilera C., Schmidt E., Luderwald I.* // Bol. Soc. Quim. Peru. 1984. V. 50. № 3. P. 250.
3. *Назарова О. В., Соловский М. В., Панарин Е. Ф., Алексеева С. В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 387.
4. *Андреев С. М., Сидорова М. В., Ракова О. А., Цветков Д. Е., Фонина Л. А.* // Биоорган. химия. 1987. Т. 13. № 5. С. 696.
5. Лабораторная техника органической химии/Под ред. Кейла Б. М., 1966. С. 607.
6. *Езриелев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
7. *Bork J. F., Coleman L. E.* // J. Polymer Sci. 1960. V. 43. № 142. P. 413.
8. *Шостаковский М. Ф., Хомутов А. М., Сидельковская Ф. П.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1961. № 12. С. 2222.
9. *Young L. J.* // J. Polymer Sci. 1961. V. 54. № 160. P. 411.
10. *Петрова Т. Л., Смирнов А. И., Ратовский Г. В., Манцинвода В. Б., Зубов В. П.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2612.
11. *Рэтч М., Арнольд М.* // Реакции в полимерных системах/Под ред. Иванчева С. С. Л., 1987. С. 174.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10.VIII.1988