

УДК 541.64:547.391:542.952

ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ В ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

© 1994 г. В. В. Изволенский

Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского

603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 21.10.93 г.

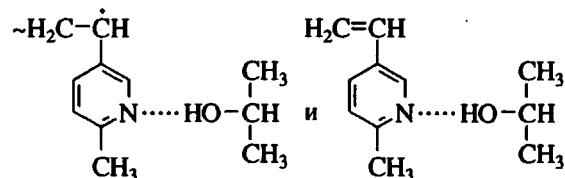
Определены относительные активности мономеров и скорости сополимеризации и терполимеризации N-винилпирролидона, акриловой кислоты и 2-метил-5-винилпиридина в водно-изопропанольном растворе. Показано, что состав терполимера, образующегося при совместной полимеризации способных образовывать H-комплексы мономеров, не может быть рассчитан на основании данных о бинарной сополимеризации вследствие неадекватности условий комплексообразования в двух- и трехкомпонентных мономерных системах.

Модификацию иммуномодулирующих свойств сополимера акриловой кислоты (АК) и N-винилпирролидона (ВП) можно осуществлять двумя путями: либо образуя на его основе интерполикомплексы или металлокомплексы [1, 2], либо вводя в состав сополимера третий компонент, например, 2-метил-5-винилпиридин (МВП) [3]. При осуществлении второго варианта приходится сталкиваться с необходимостью прогнозирования состава образующегося терполимера на основании кинетических данных о бинарной сополимеризации. Для указанных мономеров, способных к донорно-акцепторному взаимодействию как друг с другом, так и с растворителями, эта задача является весьма нетривиальной. Проведение сополимеризации в смеси вода-изопропанол позволяет выравнить величины констант сополимеризации активного (АК) и неактивного (ВП) мономеров [4], что способствует образованию однородного по составу сополимера; поэтому данная среда была выбрана и в настоящей работе.

Использованные в работе мономеры и растворители подвергали предварительной очистке по обычным методикам. Полимеризацию в присутствии ДАК при 333 К проводили в ампулах до 5-7% конверсии. Скорость измеряли дилатометрическим методом; состав сополимеров и терполимеров находили кондуктометрическим титрованием, элементным анализом и спектроскопией ЯМР ¹³C.

Характер бинарной сополимеризации АК и ВП с МВП в водно-изопропанольном растворе отличается от процесса в массе, описанного в литературе, причем система ВП-МВП наименее удовлетворительно описывается моделью концевого звена ($r_1 < 0$). Как следует из табл. 1, при переходе к сополимеризации в растворе понижает-

ся активность МВП (r_2), причем в случае сополимеризации с ВП она уменьшается почти на порядок. Относительная активность АК (или ВП) по сравнению с МВП изменяется менее значительно. Причиной эффекта, по-видимому, является комплексообразование мономера и радикала МВП с изопропанолом



Образование H-комплексов с растворителем приводит не только к стерическому затруднению стадии присоединения, но и сильно отражается на

Таблица 1. Относительные активности мономеров при сополимеризации в смешанном растворителе и в массе (по данным разных авторов и методов)

Среда	Метод	r_1	r_2
Система ВП(М ₁) + МВП(М ₂)			
Вода-изопропанол	[6]	-0.594 ± 0.434	0.515 ± 0.197
	[7]	-0.282 ± 0.089	0.319 ± 0.025
	[8]	-0.470 ± 0.141	0.387 ± 0.120
В массе	[9]	0.036	11.709
Система АК(М ₁) + МВП(М ₂)			
Вода-изопропанол	[6]	0.075 ± 0.054	0.138 ± 0.032
	[7]	0.480 ± 0.099	0.134 ± 0.005
	[8]	0.306 ± 0.115	0.145 ± 0.024
В массе	[5]	0.15	0.88
	[10]	0.19	0.34

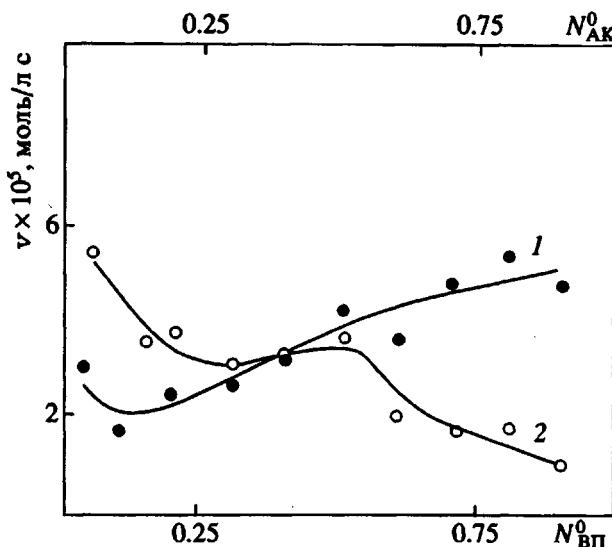


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации МВП с АК (1) и ВП (2) от относительного состава мономерной смеси. 333 К, растворитель вода : изопропанол = 1 : 1, $[M] = 1.5$ моль/л, $[ДАК] = 3 \times 10^{-3}$ моль/л.

параметрах реакционной способности радикала и мономера. Из табл. 2 видно, что различие в полярности (эффективной величине параметра e) двойной связи МВП и АК (или ВП) при переходе к сополимеризации в растворе возрастает, что увеличивает тенденцию к чередованию.

Как бинарная, так и терсополимеризация с МВП отличаются малыми скоростями: по сравнению с сополимеризацией АК и ВП скорость терполимеризации при прочих равных условиях на ~2 порядка меньше. Вероятно, это вызвано присутствием МВП, радикал которого отличается повышенной резонансной стабильностью. Обращает на себя внимание различный ход кривых (рис. 1) с увеличением доли ВП или АК в исходной смеси. При сополимеризации с АК скорость увеличивается с ростом относительной концентрации последней. Основной причиной является понижение электронной плотности двойной связи МВП в Н-комплексе с кислотой, что в свою очередь приводит к увеличению реакционной способности МВП. Аналогичный факт ускорения сополимеризации МВП добавками АК и MAK

Таблица 2. Эффективные параметры реакционной способности мономеров при бинарной сополимеризации

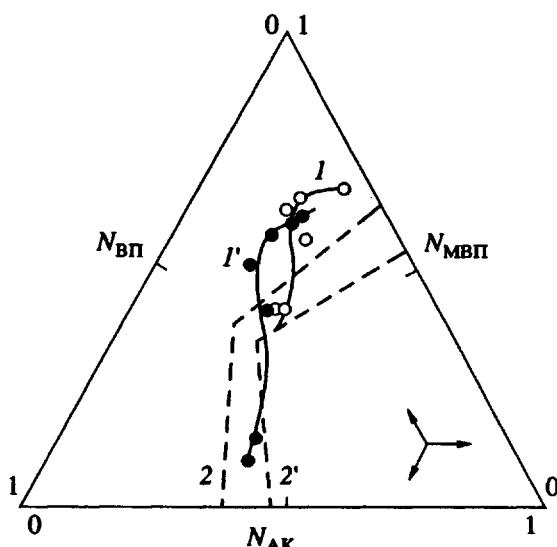


Рис. 2. Экспериментальный (I , I') и теоретический (2 , $2'$) состав терполимеров (начальная стадия), полученных при постоянном относительном содержании АК в мономерной смеси 15 (I , 2) и 30 мол. % (I' , $2'$).

отмечен в работе [5]. Уменьшение начальной скорости сополимеризации с повышением концентрации ВП вероятнее всего связано с тем, что в реакции участвуют малоактивные комплексы ВП-изопропанол, увеличение содержания которых и приводит к наблюдаемому замедлению процесса.

Найденные эффективные константы бинарной сополимеризации с МВП были использованы при расчете мгновенного состава терполимера по известным уравнениям в рамках модели концевого звена, который затем сравнивали с экспериментом. Как следует из рис. 2, экспериментальные кривые мгновенного состава по форме повторяют расчетные, но не совпадают с ними. Причина, по-видимому, заключается в следующем. Теоретический состав терполимера рассчитывали из данных бинарной сополимеризации, когда условия комплексообразования могут существенно отличаться от таковых при терполимеризации. Так, при сополимеризации ВП и МВП (мономеров основного характера) заметного комплексообразования между ними не происходит. В то же время каждый из них может образовывать Н-комплексы с АК, так что их относительные активности коренным образом изменяются из-за положительной поляризации двойной связи. Следовательно, в данном случае состав терполимера не может быть рассчитан вследствие неадекватности условий, определяющих направление и интенсивность "эффекта среды".

M_1	M_2	Растворитель	Q_1	e_1	Q_2	e_2
ВП	МВП	Вода–изопропанол	0.18	2.73	1.05	-0.55
		В масце [9]	0.03	0.47	1.08	1.40
АК	МВП	Вода–изопропанол	6.59	1.80	1.00	0.04
		В масце [5]	0.11	0.28	1.05	1.71

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabanov V.A., Petrov R.V., Khaitov R.M. // Sov. Sci. Rev. D. Physicochem. Biol. 1984. V. 5. P. 277.
2. Муратходжаев Ф.Н., Батырбеков А.А., Сирота А.Р., Рафиков Р.З. // Хим.-фармацевт. журн. 1990. Т. 24. № 8. С. 40.
3. Евдаков В.П., Савинова И.В., Мосалова Л.Ф., Крылова Т.Г., Чернов Г.А. // Бюллетень радиационной медицины. 1980. № 1. С. 107.
4. Изволенский В.В., Семчиков Ю.Д., Свешникова Т.Г., Шалин С.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 53.
5. Аввакумова Н.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань: КХТИ, 1970.
6. Kelen T., Tudosi F., Turcsanyi B. // React. Cinet. and Catal. Lett. 1975. V. 2. № 4. P. 439.
7. Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 5. P. 259.
8. Езрилев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
9. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Булгакова С.А., Воскобойник Г.А., Шерстяных В.И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
10. Круглова Н.А., Савинова И.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 282.

Ter Polymerization of 2-Methyl-5-Vinylpyridine with Acrylic Acid and N-Vinylpyrrolidone in Water-Isopropanol Solutions

V. V. Izvolenskii

*Research Institute of Chemistry, Nizhnii Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia*

Abstract – The reactivity ratios of monomers and the rates of terpolymerization and binary copolymerization of N-vinylpyrrolidone (VP), acrylic acid (AA), and 2-methyl-5-vinylpyridine (MVP) in a water-isopropanol solution were determined. The impossibility of calculating the composition of a terpolymer from binary copolymerization data in the case of monomers capable to form H-bonded complexes was shown. This follows from different conditions for complexation in binary and ternary monomeric systems.