

УДК 541.64:542.953

## МЕЖЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА, СОДЕРЖАЩИХ АМИННЫЕ И АЛЬДЕГИДНЫЕ ГРУППЫ<sup>1</sup>

© 1995 г. О. В. Назарова, Н. Г. Бельникович, Е. Ф. Панарин, Л. М. Каложная,  
О. П. Горбунова, И. И. Гаврилова, А. В. Пуркина, Е. В. Афанасьева, О. В. Николаева

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

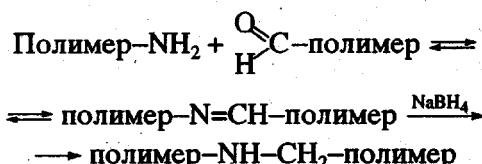
Поступила в редакцию 16.08.94 г.

Изучены реакции сополимеров N-винилпирролидона, содержащих аминные и альдегидные группы, в результате которых образуются азометиновые связи. Исследована кинетика процесса в зависимости от условий проведения реакции, а также возможности получения линейных разветвленных или сшитых структур.

В отличие от реакций функциональных полимеров с низкомолекулярными веществами межцепные ковалентные взаимодействия синтетических полимеров, содержащих взаимнореакционноспособные группы, мало изучены. Волмерт исследовал межцепные реакции сополимеров *цикло*-1,4-полибутиадиена или полибутилакрилата, содержащих гидроксильные и изоцианатные или хлорангидридные группы [1, 2]. Взаимодействие сополимеров N-(2-гидроксипропил)метакриламида с аминными и *n*-нитрофенильными сложноэфирными группами описано в работе [3]. Систематическому изучению интерполимерных ковалентных реакций политрихлорбутиадиена или ПВХ с ПС, поли- $\alpha$ -метилстиролом, полизиленимином, полигексаметиленгуанином и некоторых других полимерных систем посвящены работы [4 - 7]. Однако вплоть до настоящего времени не проводили исследований межцепных ковалентных взаимодействий в водной среде двух водорастворимых синтетических полимеров.

Цель настоящей работы – изучение межцепных реакций сополимеров N-винилпирролидона (ВП), содержащих аминные и альдегидные группы, в том числе и в водных растворах. Реакция аминных групп белков и альдегидных групп синтетических полимеров была использована для синтеза полимерных производных ряда ферментов [8, 9]. Вместе с тем межцепное взаимодействие двух синтетических полимеров, содержащих указанные группы, не изучено. Подобные реакции должны в мягких условиях приводить к образованию интерполимеров с азометиновыми связями, которые при последующем восстановлении боргидридом натрия могут быть превращены в более стабильные связи. Таким образом, можно

получать различающиеся по своей стабильности интерполимеры.



В настоящей работе изучена реакция образования азометиновых связей между полимерными цепями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры ВП-ваниламин, ВП-аллиламин, ВП-акролеин получали и характеризовали по методикам [10 - 13]. ДМФА очищали способом, описанным в работе [14]. Реакцию амино- и альдегидсодержащих сополимеров проводили смешением их растворов при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  и непрерывном перемешивании. За ходом реакции в воде следили по уменьшению содержания в системе свободных аминогрупп. Для этого через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирали пробы, в которых методом потенциометрического титрования 0.01N раствором HCl определяли количество остаточных аминогрупп [15]. Вязкости разбавленных растворов смесей сополимеров измеряли на капиллярном вискозиметре Уббелоде со временем истечения растворителя ~100 с. Определение изменения во времени вязкости концентрированных растворов смесей полимеров проводили на реовискозиметре "Реотест-2" с рабочим узлом цилиндр–цилиндр при градиентах скорости  $\dot{\gamma} = 48.6$  и  $437.3 \text{ с}^{-1}$ . Сорбция паров воды при  $20^\circ\text{C}$  изучена гравиметрическим методом [16] для смесей ВП-ваниламин и ВП-акролеин в соотношениях 30 : 70, 50 : 50, 70 : 30, 80 : 20, 90 : 10 по массе. ИК-спектры образцов записывали на приборе JSF-88 фирмы "Bruker" в таблетках с КBr и пленках из хлороформа.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант NTB000).

**Таблица 1.** Межцепные взаимодействия в воде амино- и альдегидсодержащих сополимеров ВП при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$   
(Исходный сополимер ВП-акролеин\* содержал 13 мол. % звеньев акролеина,  $[\eta]^{**} = 0.14 \text{ дл/г}, M_\eta = 23 \times 10^3$ )

Образец, №	Исходный сополимер ВП-амин				Условия реакции			$Q$			Образование геля
	состав сополимера	[NH <sub>2</sub> ], мол. %	[η]**, дл/г	$M_\eta \times 10^{-3}$	[NH <sub>2</sub> ] × 10 <sup>2</sup> , моль/л	[NH <sub>2</sub> ] : [CHO]	общая концентрация сополимеров, мас. %	через 5 мин	через 1 ч	$Q_{\max}$	
1	ВП-виниламин*	7.0	0.32	64	1.1	1 : 1	2.8	0.21	0.35	0.44	Нет
2	ВП-аллиламин	9.2	0.14	23	1.1	1 : 1	2.3	0.21	0.27	0.31	Нет
3	»	32.3	0.14	Не определяли	1.1	1 : 1	1.4	0.25	0.31	0.35	Нет
4	»	6.7	0.91	260	1.1	1 : 1	2.8	0.21	Гель	Гель	Гель
5	ВП-виниламин	7.0	0.32	64	1.1	1 : 3	5.0	0.69	0.77	0.80	Нет
6	»	7.0	0.32	64	1.1	3 : 1	2.2	0.03	0.05	0.11	Нет
7	»	7.0	0.32	64	2.2	1 : 1	5.0	0.28	Гель	Гель	Гель

\* Сополимеры использованы для вискозиметрических исследований и изучения сорбции паров воды.

\*\* В 0.1 М растворе CH<sub>3</sub>COONa при 25°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ИК-фурье-спектроскопии изучены исходные сополимеры ВП-виниламин, ВП-аллиламин (7.0 и 32.3 мол. % NH<sub>2</sub>-групп), ВП-акролеин (13 мол. % акролеина), продукты их взаимодействия, полученные за 24 ч при эквимольном соотношении активных групп, а также продукты модельной реакции аминосодержащих сополимеров с кротоновым альдегидом. Во всех спектрах наблюдается имеющая сложный контур широкая полоса с максимумом около 1680 cm<sup>-1</sup>, которая обусловлена суммарным поглощением, относящимся к валентным колебаниям групп C=O звеньев ВП  $\nu_{C=O}$ , деформационным колебаниям групп NH<sub>2</sub> аминной компоненты  $\delta_{NH_2}$ , а в случае исходного сополимера ВП-акролеина аналогичная полоса имеет еще плечо при 1740 cm<sup>-1</sup>, обусловленное  $\nu_{C=O}$  звеньев акролеина. В спектрах продуктов взаимодействия реакционноспособных сополимеров плечо при 1740 cm<sup>-1</sup> исчезает, уменьшается поглощение, соответствующее валентным колебаниям групп NH<sub>2</sub> в области 3400 - 3200 cm<sup>-1</sup>, а максимум сложной полосы, рассматриваемой выше, сдвигается в сторону более высоких частот. В разностных спектрах, полученных вычитанием из спектров продуктов взаимодействия спектров исходных аминосодержащих сополимеров или сополимера ВП-акролеин во всех случаях наблюдается плечо при 1700 cm<sup>-1</sup>, которое может быть отнесено к валентным колебаниям связи C=N. Интенсивность поглощения в области 1700 cm<sup>-1</sup> растет с повышением содержания аминокомпоненты в исходном сополимере, что, по-видимому, связано с ростом количества образующихся связей C=N.

В табл. 1 представлены характеристики исходных сополимеров, условия проведения межцепных реакций сополимеров ВП в воде, найденные из данных потенциометрического титрования значения  $Q$  ( $Q$  – доля групп NH<sub>2</sub>, вступивших во взаимодействие с альдегидными группами). Как следует из табл. 1, в использованных условиях взаимодействие амино- и альдегидсодержащих сополимеров ВП протекает с высокой скоростью. При эквимольном соотношении функциональных групп уже за первые 5 мин в реакцию вступает около 20% всех групп NH<sub>2</sub>; далее скорость межцепных реакций замедляется. Начальные скорости взаимодействия сополимеров ВП-виниламин и ВП-аллиламин с сополимером ВП-акролеин близки (опыты 1 и 2, табл. 1), однако максимально достижимое значение  $Q_{\max}$  несколько выше для сополимера ВП-виниламин. Увеличение содержания групп NH<sub>2</sub> в исходном сополимере практически не оказывается на величине  $Q$  (опыт 3). Начальная скорость реакции не изменяется и при увеличении ММ исходного сополимера ВП-аллиламин (опыт 4). Однако в случае сополимера с  $M = 26 \times 10^4$  в отличие от более низкомолекулярных сополимеров наблюдается образование геля. Увеличение и уменьшение мольного соотношения [NH<sub>2</sub>] : [CHO] соответственно уменьшает или увеличивает скорость исчерпания свободных аминогрупп в реакционной смеси. А повышение общей концентрации полимеров до 5.0 мас. % при эквимольном составе смеси приводит к образованию геля.

Одной из существенных характеристик полимерных смесей является совместимость компонентов. Хотя использованные нами взаимоактивные сополимеры являются сополимерами ВП, тем не менее они различаются природой сомономера, и нельзя a priori однознач-

но оценить, как эти различия сказываются на их совместимости. Для оценки совместимости сополимеров ВП-виниламин и ВП-акролеин (использованные сополимеры отмечены в табл. 1) мы применяли метод сорбции паров растворителя [17]. Полученные нами изотермы сорбции указывают на небольшое уменьшение сорбционной способности к воде смесей по сравнению с индивидуальными сополимерами, что является косвенным доказательством совместимости данных сополимеров. На основании изотерм сорбции рассчитаны свободные энергии смешения Гиббса  $\Delta G_x$ , а по соотношению Паттерсона [18] – параметры взаимодействия полимер–полимер  $\chi_{2-3}$ .

$$\chi_{2-3} = \frac{\chi_{1-2}\Phi_2 + \chi_{1-3}\Phi_3 + \chi_{1(2,3)}}{\Phi_2\Phi_3},$$

где  $\chi_{1-2}$ ,  $\chi_{1-3}$  – параметры взаимодействия индивидуальных полимеров с растворителем,  $\chi_{1(2,3)}$  – параметр взаимодействия растворителя со смесью,  $\chi_{2-3}$  – параметр взаимодействия полимер–полимер,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  – объемные доли каждого полимера в смеси.

Определено, что для всех смесей значения  $\Delta G_x$  и  $\chi_{2-3}$  отрицательны (табл. 2), что указывает на термодинамическую устойчивость системы, т.е. на совместимость компонентов полимерной смеси. С этим согласуются и довольно высокие значения  $Q$ , достигаемые при взаимодействии сополимеров (табл. 1). В случае несовместимых полимеров найдены значительно более низкие величины  $Q$  [4, 7].

После образования первой ковалентной связи между амино- и альдегидсодержащими сополимерами процесс далее может идти по внутримолекулярному (увеличение числа связей между уже связанными макромолекулами) или межмолекулярному механизму. По первому реакция идет в разбавленных растворах, тогда как в концентрированных растворах, где наблюдается перекрывание полимерных клубков, реализуются и межмолекулярные взаимодействия. Это приводит к образованию гелей. Нами проведены вискозиметрические исследования растворов смесей сополимеров ВП-виниламин и ВП-акролеин при концентрациях выше и ниже дебаевских. Для разбавленных растворов полученные кривые зависимости приведенных вязкостей растворов от состава полимерных смесей отклоняются от аддитивной кривой, которая должна была бы наблюдаться при отсутствии межмолекулярных взаимодействий. На рис. 1 в качестве примера представлена одна из таких кривых. Следует отметить, что значения приведенной вязкости растворов смесей сополимеров изменяются во времени, что, по-видимому, связано с развитием реакции взаимодействия по внутримолекулярному

Таблица 2. Энергии смешения Гиббса и параметры взаимодействия полимер–полимер

Соотношение сополимеров ВП-виниламин : ВП-акролеин в смеси	$\chi_{2-3}$	$\Delta G_x$ , Дж/г
90 : 10	-0.17	-1.2
80 : 20	-0.26	-1.7
70 : 30	-0.32	-3.6
50 : 50	-0.42	-4.6
30 : 70	-0.22	-2.8

механизму и компактизацией клубков. Образующиеся при этом полимеры не теряют растворимости.

При смешении концентрированных растворов сополимеров вязкость смеси непрерывно возрастает, во всех случаях процесс завершается образованием геля. Скорость нарастания вязкости увеличивается с уменьшением градиента скорости сдвига, при котором проводили измерения. Если зависимость  $\eta(t)$  представить в полулогарифмических координатах, то они аппроксимируются двумя линейными участками с различными угловыми коэффициентами. При этом начальная скорость процесса значительно выше скорости второй стадии, т.е.  $k' > k''$  (рис. 2). Скорость нарастания вязкости зависит от природы растворителя, в водных растворах от величины pH; вместе с тем для данного растворителя перегиб кривых наблюдается примерно при одном и том же значении  $t$  независимо от величины  $\dot{\gamma}$ . Так, при эквимольном соотношении активных групп и общей концентрации сополимеров 5% в водном растворе NaOH при pH 8 в точке перегиба фиксируемое увеличение вязкости для  $\dot{\gamma} = 48.6 \text{ с}^{-1}$  составляет  $\eta/\eta_0 = 180$ , а для  $\dot{\gamma} = 437.6 \text{ с}^{-1}$  только 8, однако в

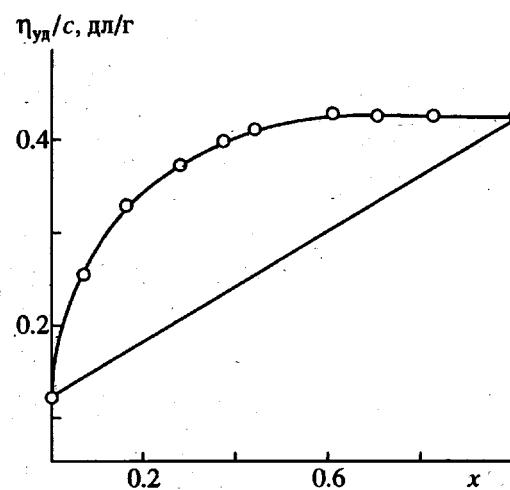


Рис. 1. Отклонения от аддитивности приведенной вязкости смесей 1%-ных растворов сополимеров ВП-виниламин и ВП-акролеин в воде при различных соотношениях компонентов смеси. x – доля сополимера ВП-виниламин.

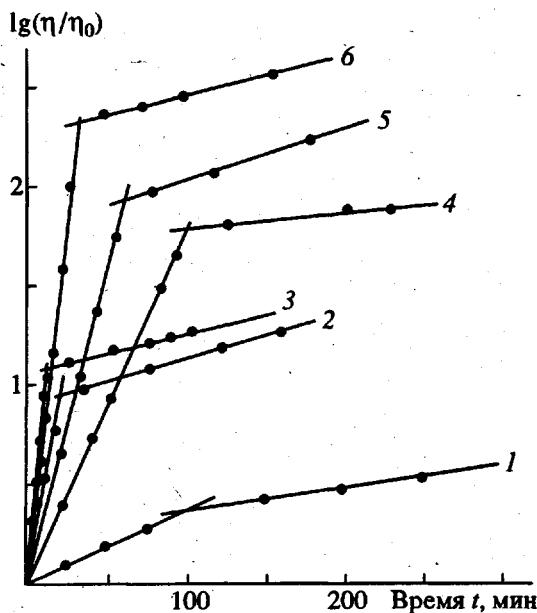


Рис. 2. Зависимость  $\lg(\eta/\eta_0)$  от времени для 5%-ных растворов эквимольных смесей ВП-виниламина и ВП-акролеина в воде (1, 4), в водном NaOH (2, 5, 6) при pH 8 (2, 6) и 10 (5) и в ДМФА (3). Константы скоростей нарастания вязкости,  $k \times 10^4$  с<sup>-1</sup>:  $k'_1 = 0.6$ ;  $k''_1 = 0.2$ ;  $k'_2 = 5.8$ ;  $k''_2 = 0.57$ ;  $k'_3 = 24$ ;  $k''_3 = 0.34$ ;  $k'_4 = 3$ ;  $k''_4 = 0.14$ ;  $k'_5 = 5.5$ ;  $k''_5 = 0.34$ ;  $k'_6 = 23$ ;  $k''_6 = 0.67$ . При  $\dot{\gamma} = 437.6$  с<sup>-1</sup> (1, 2) и 48.6 с<sup>-1</sup> (3 - 6).  $\eta$  – вязкость раствора в момент времени  $t$ ,  $\eta_0$  – начальная вязкость раствора.

обоих случаях изменение скорости нарастания вязкости происходит примерно через 25 мин после начала реакции. Можно предположить, что в точках перегиба начинается гелеобразование, что сказывается на скорости реакции между сополимерами. В растворе в ДМФА гелеобразование, как и в водных растворах, происходит с достаточно высокой скоростью (рис. 2). В этиловом спирте, напротив, процесс идет очень медленно: образование геля наблюдается только через несколько дней.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что, варьируя характеристики исходных сополимеров и условия осуществления их взаимодействия, можно получать как разветвлен-

ные растворимые, так и сетчатые интерпополимеры, а также регулировать скорость межмолекулярных реакций.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Тарасовой за участие в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vollmert B., Stutz H. // Angew. Makromol. Chem. 1971. B. 20. S. 71.
2. Vollmert B. // Pure Appl. Chem. 1975. V. 43. № 1. P. 183.
3. Kopeček J., Rejmanova P. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1979. № 66. P. 15.
4. Аскадский А.А., Воинцева И.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2654.
5. Воинцева И.И., Евстифеева И.И., Аскадская Е.А., Ларина Т.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 5. С. 1142.
6. Воинцева И.И., Евстифеева И.И., Ларина Т.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 941.
7. Воинцева И.И. Дис. ... д-ра хим. наук. С.-Пб.: ИВС РАН, 1992.
8. Теникова Т.Б., Панарин Е.Ф., Миргородская О.А., Самсонов Г.В., Москвичев Б.В. // Хим.-фармацевт. журн. 1977. Т. 11. № 7. С. 90.
9. Потапенко В.Е., Бартошевич С.Ф., Таратина Т.М., Кленин С.И., Москвичев Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 276.
10. Панарин Е.Ф., Гавrilova И.И., Несторов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 66.
11. Груз Р.И., Верхоглядова Т.Ю., Панарин Е.Ф., Ушаков С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 3. С. 647.
12. Панарин Е.Ф., Тарасова Н.Н., Горбунова О.П. // Журн. прикл. хим. 1993. Т. 66. № 11. С. 2531.
13. Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В., Курочкин К.В., Байков В.Е., Ушакова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1190.
14. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Кейла Б.М.: Мир, 1966. С. 607.
15. Сиггас С., Ханна Дж.Г. Количественный анализ по функциональным группам. М.: Химия, 1983. С. 410.
16. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970.
17. Тагер А.А., Шолохович Т.И., Цилипоктина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1423.
18. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. Т. 1. М.: Мир, 1981. С. 524.

### Interchain Reactions of N-Vinylpyrrolidone Copolymers Containing Amino and Aldehyde Groups

O. V. Nazarova, N. G. Bel'nikovich, E. F. Panarin, L. M. Kalyuzhnaya, O. P. Gorbunova, I. I. Gavrilova, A. V. Purkina, E. V. Afanas'eva, and O. V. Nikolaeva

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Abstract** – Reactions of N-vinylpyrrolidone copolymers containing amino and aldehyde groups that lead to the formation of azomethine bonds were studied. The reaction kinetics were studied as dependent on the reaction conditions. The possibility of preparing linear, branched, or cross-linked structures was studied.