ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2002, том 44, № 3, с. 520–522

УДК 541(64+24):542.952

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С АЛЛИЛТИОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2002 г. А. Г. Савинов, В. Н. Ушакова, А. А. Персинен

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

Поступила в редакцию 30.08.2001 г.
Принята в печать 02.10.2001 г.

Методом радиационно-химического синтеза впервые получены сополимеры N-винилпирролидона с аллилтиоуксусной кислотой. Увеличение дозы облучения с 4 до 24 кГр приводит к повышению выхода и некоторому понижению M_w сополимеров. Установленно ингибирующее влияние аллилтиоуксусной кислоты на процесс сополимеризации.

Гомо-сополимеры N-винилпирролидона (**ВП**) находят широкое применение в медицинской промышленности, в производстве косметических средств и товаров бытовой химии. Столь высокий интерес обусловлен наличием у ПВП уникальных свойств биосовместимости, иммуноинертности, способности к комплексообразованию и других [1–4]. С целью расширения областей применения полимеров на основе N-винилпирролидона разрабатывают новые методы их синтеза. Использование метода радиационной полимеризации позволяет получать полимеры высокой степени чистоты (без остатков инициаторов и катализаторов), а также вовлекать в процесс полимеризации мономеры с низкой полимеризационной активностью.

Целью настоящей работы является синтез сополимеров ВП с аллилтиоуксусной кислотой (**АТУК**), а также исследование влияния условий проведения радиационной полимеризации на молекулярно-массовые характеристики образующихся сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N – Винилпирролидон очищали двукратной перегонкой в вакууме, собирая фракцию с $T_{кип}$ = = 348 К/665 Па.

E-mail: info@chemtrade.com.ru (Савинов Александр Геннадьевич).

Аллилтиоуксусную кислоту CH_2=CH–CH_2–S–CH_2–COOH (M = 134, n_D = 1.5085) перегоняли в вакууме, отбирали фракцию с $T_{кип}$ = 362 К.

Радиационно-химический синтез полимеров осуществляли в исследовательской установке МРХ-γ–20 (изотоп ^{60}Co). Средняя энергия γ-квантов 1.25 МэВ (2.0×10^{-13} Дж). Дозиметрию излучения проводили с помощью ферросульфатного дозиметра. Оптическую плотность дозиметрических растворов определяли спектрофотометрически. Мощность поглощенной дозы излучения составила 0.24 ± 0.05 Гр/с.

Радиационную сополимеризацию осуществляли в дистиллированной воде. С целью предотвращения реакции гидролиза ВП аллилтиоуксусную кислоту переводили в форму аммиачной соли прибавлением водного раствора аммиака. Из облученного раствора отгоняли воду в ротационном испарителе и растворяли сополимер в хлороформе. Сополимер выделяли осаждением его в этилацетат и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы.

Сополимер очищали от остаточных мономеров переосаждением в этилацетат. Сополимер ВП с солью аллилтиоуксусной кислоты переводили в карбоксильную форму на ионообменной колонке, заполненной катионитом КУ-2-8, который после каждого образца сополимера регенерировали 1%-ным раствором соляной кислоты. Затем водный раствор сополимера сублимацион-

но сушили. Полимер очищали от остаточных мономеров экстракцией диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета в течение 50 ч и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы.

Характеристическую вязкость [η] измеряли в вискозиметре Уббелоде при 298 ± 0.1 K в дистиллированной воде.

Потенциометрическое титрование карбоксильных групп проводили на pH-метре Pharmacia PM-500 раствором 0.05 N NaOH. Элементный состав, в частности содержание серы, определяли методом сжигания.

Молекулярные массы полимеров установили методом ГПХ на хроматографе "Millipore Waters GPS-11" на колонках TSK-Gel 6000 PW, 3000 PW, растворитель и элюент-0.1 N ацетат натрия. Для определения ММ использовали калибровку по ПВП, поскольку содержание звеньев АТУК не превышало 3–8 мол. %.

Структуру сополимеров подтверждали методом ЯМР на спектрометре "Bruker HX-270".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радиационную сополимеризацию ВП с кислотой АТУК проводили в водном растворе.

С ростом дозы γ-облучения выход сополимера ВП-АТУК увеличивается и при дозе 15 кГр достигает 80 мас. %, содержание звеньев АТУК в сополимере возрастает, при этом наблюдается некоторое понижение его ММ (табл. 1). Видимо, в ходе облучения на первом этапе в большей степени расходуется более активный мономер ВП, образуя более высокомолекулярной полимер с небольшим выходом и невысоким содержанием АТУК. С увеличением времени реакции в результате расходования более активного мономера ВП реакционная среда обогащается АТУК, что способствует образованию макромолекул с более короткими цепями и большим содержанием кислоты. Это подтверждается некоторым падением ММ и повышением содержания АТУК в сополимере. Изменение концентрации мономеров в исходном водном растворе не оказывает заметного влияния на выход и свойства сополимеров ВП–АТУК (табл. 2).

Увеличение содержания АТУК в составе исходной смеси приводит к повышению количества ее звеньев в сополимере и уменьшению его выхода, вязкости и ММ (табл. 3). Это обусловлено тем, что АТУК является ингибитором полимеризации

Таблица 1. Выход, состав, вязкость и ММ сополимеров ВП–АТУК в зависимости от дозы γ-облучения (содержание АТУК в исходной смеси 15 мол. %, концентрация сомономеров в воде 30 мас. %)

Доза γ-облучения, кГр.	Выход сополимера, %	Содержание звеньев АТУК в сополимере мол. %	[η], дл/г	$M_w \times 10^{-3}$
4	34	3.5	0.079	13.6
6	70	6.1	0.070	11.7
9	72	6.4	0.065	9.3
11	76	7.1	0.064	8.2
15	81	8.5	0.064	8.1
24	85	8.9	0.060	7.8

Таблица 2. Зависимость выхода, вязкости и состава сополимеров ВП–АТУК от концентрации сомономеров в водном растворе (D = 15 кГр, содержание АТУК в исходной смеси 15 мол. %)

Концентрация сомономеров в водном растворе, мас. %	Выход сополимера, %	[η], дл/г	Содержание звеньев АТУК в сополимере, мол. %
20	82.0	0.066	5.18
40	80.0	0.064	5.06
50	79.5	0.063	–
60	77.5	0.062	4.97

Таблица 3. Влияние соотношения ВП : АТУК на выход, состав и молекулярные характеристики сополимеров (D = 15 кГр, концентрация сомономеров в водном растворе 30 мас. %)

Содержание АТУК в исходной смеси, мол. %	Выход сополимера, %	[η], дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	Содержание звеньев АТУК в сополимере, мол. %
5–95	100	0.130	27.5	4.94
10–90	85	0.080	12.0	5.15
20–80	78	0.050	5.0	6.04
25–75	70	0.031	3.9	8.18

вследствие деградационной передачи цепи на мономер с образованием резонансно стабилизированного неактивного радикала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Платэ Н.А., Васильев А.Е.* Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
2. *Панарин Е.Ф., Афиногенов Г.Е.* Полимерпроизводные ПАВ, их биологические и лечебные свойства. Л: ИВС АН и НИИ травмотологии и ортопедии им. Р.Р. Вредена, 1992.
3. Полимеры медицинского назначения. Сб.статей // Под ред. Платэ Н.А. М: ИНХС АН СССР, 1988.
4. *Ушакова В.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Л.: Ленинградский технологический ин-т, 1987.

Synthesis and Investigation of Molecular Characteristics of N-Vinylpyrrolidone Copolymers with Allylthioacetic Acid

A. G. Savinov, V. N. Ushakova, and A. A. Persinen

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

Abstract—The copolymers of N-vinylpyrrolidone with allylthioacetic acid were first synthesized under γ-irradiation. An increase in the radiation dose from 4 to 24 kGy caused a rise in the yield of the resulting copolymers, while their M_w values decreased slightly. It was shown that allylthioacetic acid inhibits the process of copolymerization.