

УДК 541.64:547.39

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2003 г. Е. В. Куксилин, В. Н. Ушакова, А. А. Персинен

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

Поступила в редакцию 01.08.2002 г.

Принята в печать 16.01.2003 г.

Методом радиационно-химической сополимеризации винилкапролактама с акриловой, 4-пентеновой и ундециленовой кислотами получены сополимеры разного состава и с различными значениями характеристической вязкости. Показано, что поглощенные дозы до 100 кГр практически не оказывают воздействия на эти сополимеры.

Полимеры на основе N-виниламидов представляют большой практический интерес; некоторые из них, такие как N-винилпирролидон и его сополимеры, изучены достаточно подробно [1–5] и уже нашли широкое применение. Благодаря уникальной биосовместимости их используют в качестве плазмозаменителей, при создании синтетических вакцин и т.д. [6–8]. Поиск новых веществ, пригодных для использования в этих областях, а также совершенствование методик их синтеза постоянно продолжаются. Метод радиационно-химического синтеза позволяет получать полимеры высокой степени чистоты без остатков инициаторов и катализаторов в мягких температурных условиях [9, 10]. Следует отметить, что в ходе процесса происходит одновременно стерилизация облучаемой системы, и это особенно важно при синтезе полимеров медицинского назначения.

В настоящее время активно изучают гомолог N-винилпирролидона и его аналог по многим свойствам – N-винилкапролактам [11]. В настоящей работе была изучена радиационная сополимеризация N-винилкапролактама (ВК) с ненасыщенными карбоновыми кислотами с различной длиной алкильного радикала: акриловой (АК), 4-пентеновой (4-ПК) и ундециленовой (УК).

E-mail: info@chemtrade.com.ru (Куксилин Евгений Викторович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры очищали вакуумной перегонкой. Сopolимеры ВК с кислотами получали методом радиационно-химического синтеза на установке MPX-γ-20 (изотоп ^{60}Co); средняя энергия γ-квантов 1.25 МэВ, мощность дозы 0.185–0.85 Гр/с. Полимеры очищали осаждением в диэтиловый эфир с последующим удалением остаточных мономеров в аппарате Сокслета. После этого полимеры доводили до постоянной массы в вакууме.

Вискозиметрические измерения проводили при 25°C в вискозиметре Оствальда, время истечения растворителя ~100 с. В качестве растворителя использовали метиловый спирт с добавкой 0.5 M LiCl, поскольку первоначальные измерения в этиловом спирте показали наличие полиэлектролитного эффекта. Замена этанола на метанол обусловлена лучшей растворимостью LiCl в метаноле. Экспериментально установили, что в растворе 0.5 M LiCl полиэлектролитный эффект отсутствует.

Потенциометрическое титрование карбоксильных групп проводили на pH-метре “Pharmacia PM-500” раствором 0.05 N NaOH.

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом светорассеяния на фотогониодиффузометре “Fica” при длине волны падающего вертикально поляризованного света 546 нм.

Структура сополимеров подтверждена методом ЯМР. Определение структуры проводили

только для сополимеров ВК-АК, поскольку было установлено, что 4-ПК и УК образуют гомополимеры только при дозах свыше 50 кГр. Для снятия спектров брали четыре образца различного состава, который определяли титрованием: смесь гомополимеров ВК и АК и образцы с содержанием звеньев АК 16, 52 и 80 мол. % соответственно.

Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре "Bruker DPX-300" с рабочей частотой 300 и 75 МГц соответственно для 2–5%-ных растворов в D_2O или (ДМФА- d_7).

Для полимерных систем, содержащих в качестве одного компонента акриловую кислоту, информацию о включении звена АК в гомо- или сополимерную цепь дает сигнал α -СН группы АК.

В ПМР-спектре образца 1 – это один сигнал с хим. сдвигом ~2.5 м. д., относящийся к единственному возможным в гомополимере изо-триадным последовательностям –АК–АК–АК–. Сигнал перекрывается с другим, относящимся к группе CH_2 в цикле ВК. Из сопоставления интенсивностей этого общего сигнала и сигнала в области 1.3–2.0 м. д. (протоны группы CH_2 основной цепи обоих сомономеров и три группы CH_2 цикла ВК) можно рассчитать состав сополимера.

В случае сополимеров звенья АК могут находиться в триадах трех типов (*изо*-: –АК–АК–АК–, *гетеро*-: –АК–АК–ВК–, *синдио*-: –ВК–АК–ВК–), содержание которых в цепи сополимера определяется исходным соотношением сомономеров и их относительной реакционной способностью.

В образце 2 по данным спектра ПМР сополимерная цепь содержит разные триады. В спектре наблюдается сигнал АК, отличающийся по положению от случая гомополимера при 2.23 м. д.

В образце 3 сигналы АК в ПМР-спектре относятся к триадам *синдио*- (2.10 м. д.), *гетеро*- (2.23 м. д.) и *изо*-последовательностей (2.5 м. д.) (сигнал *изо*-триад перекрывается с одним из сигналов ВК).

В образце 4, обогащенной звеньями АК, спектр дает снова один сигнал АК при 2.48 м. д., относящийся к гомо-триадным последовательностям.

Таким образом, из спектров ПМР сополимеров, содержащих АК и ВК, можно заключить, что при сополимеризации этих сомономеров об-

Таблица 1. Влияние дозы γ -облучения на выход, состав и характеристическую вязкость сополимеров ВК-кислота (ВК : кислота = 85 : 15 мол. %, $c = 20$ мас. % в этаноле, мощность дозы 0.185 Гр/с)

Поглощенная доза, кГр	Выход сополимера, %	$[\eta]^*$, дл/г	Содержание звеньев кислоты в сополимере**, мол. %
Сополимеры на основе АК			
0.5	12.1	–	–
1.5	57.3	0.28	23.2
3.0	61.5	0.28	23.1
5.0	70.1	0.29	21.5
7.5	72.0	0.28	20.6
10	75.6	0.26	20.7
20	81.7	0.25	20.2
30	89.1	0.22	18.2
40	95.5	0.19	16.6
50	99.1	0.18	16.0
Сополимеры на основе 4-ПК			
2.5	26.6	0.30	4.1
5	45.3	0.22	5.5
15	69.4	0.21	6.7
20	71.6	0.19	7.6
40	79.6	0.20	9.3
60	81.7	0.18	10.4
100	93.8	0.12	11.7
Сополимеры на основе УК			
4	34.8	0.26	2.4
15	67.1	0.21	5.3
20	70.4	0.19	6.7
50	76.7	0.16	8.1
60	79.3	0.13	9.0
100	84.1	0.12	10.5

* Здесь и в табл. 2–4 0.5 М раствор LiCl в CH_3OH .

** Найдено титрованием.

разуется статистическая сополимерная последовательность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радиационную сополимеризацию ВК с кислотами проводили в этаноле. Влияние дозы γ -облучения на выход θ , характеристическую вязкость $[\eta]$ и состав образующихся сополимеров при постоянном мольном соотношении и концентрации сомономеров показано в табл. 1.

Таблица 2. Влияние концентрации сомономеров на выход, значения $[\eta]$ и состав сополимеров (ВК : кислота = 85 : 15 мол. %)

Концентрация сомономеров в этаноле, мас. %	Выход сополимера, %			[η], дл/г			Содержание звеньев кислоты, мол. %		
	АК	4-ПК	УК	АК	4-ПК	УК	АК	4-ПК	УК
10	72.5	59.7	56.3	0.14*	0.11	0.09	22	8.7	7.4
20	81.7	71.6	70.4	0.25**	0.19	0.19	20.2	7.6	6.7
30	85.8	74.5	73.1	0.34	0.23	0.24	18.6	6.9	5.6
40	89.4	77.9	76.2	0.54***	0.37	0.31	17	5.3	4.2
50	94.7	82.1	80.7	0.64	0.45	0.42	16	5.6	4.1
60	99.3	84.3	84.4	0.78	0.55	0.51	15.9	4.8	4
80	—	87.4	—	—	0.6	—	—	5	—

Примечание. Здесь и в табл. 3 и 4 мощность дозы 0.185 Гр/с, доза 20 кГр.

* $M_w = 5.2 \times 10^4$, ** 14.6×10^4 и *** 76.3×10^4 .

С увеличением дозы облучения D выход полимера возрастает и при $D = 50$ кГр в случае пары ВК-АК приближается к 100%. Сополимеризация в системах ВК-4-ПК и ВК-УК протекает с меньшей скоростью, что связано с различной активностью кислот.

С увеличением конверсии происходит уменьшение концентрации сомономеров и повышение вязкости раствора. Количество радикалов, образующихся под действием ионизирующего излучения из растворителя, остается практически неизменным. Радикалы участвуют как в процессах инициирования полимеризации, так и в реакциях обрыва цепей. Это приводит к обогащению системы макромолекулами с меньшей ММ, что является причиной уменьшения значений характеристической вязкости с увеличением дозы облучения.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что в начале процесса сополимеры ВК-АК обогащены более активным мономером-АК. При дальнейшем облучении возрастает доля вступающего в сополимеризацию менее активного ВК, и содержание звеньев кислоты в сополимере приближается к исходным 15 мол. %. В случае сополимеров ВК-4-ПК и ВК-УК с увеличением поглощенной дозы повышается содержание звеньев кислот в сополимерах, что связано с их меньшей активностью относительно N-винилкапролактама.

Рост концентрации сомономеров в этаноле от 10 до 80 мас. % приводит к увеличению выхода сополимеров и их характеристической вязкости

(табл. 2). Чем ниже концентрация мономера в системе, тем выше количество активных центров, образующихся вследствие радиолиза растворителя. Активные центры могут служить источником как роста полимерных цепей, так и их обрыва. Это способствует понижению ММ сополимеров в более разбавленных растворах.

С увеличением содержания акриловой кислоты в исходной смеси выход сополимеров возрастает (табл. 3), что обусловлено ее более высокой активностью в реакции сополимеризации по сравнению с ВК. При большом содержании АК в исходной смеси выход сополимера приближается к 100%. При этом количество звеньев АК в сополимере близко к ее исходному содержанию в растворе.

Увеличение содержания в исходной смеси трудно полимеризующихся мономеров 4-ПК и УК приводит к резкому уменьшению выхода сополимеров. Так, для системы ВК-4-ПК при исходном содержании 4-ПК 15 мол. % выход составил 71.6%, а при 80 мол. % — всего 4%. При этом наблюдается увеличение содержания звеньев кислот в сополимерах и уменьшение значений характеристической вязкости.

Нами была проведена радиационная сополимеризация ВК с кислотами в водно-спиртовой смеси с содержанием воды 25 и 50 мас. %. Сополимеризацию проводили при концентрации сомономеров 20 и 30 мас. %, поскольку при большей концентрации смесь сомономеров не растворялась в использованной смеси.

Таблица 3. Влияние соотношения ВК и кислоты на выход, значения $[\eta]$ и состав сополимеров ($c = 20$ мас. %)

Мольное соотношение ВК : кислота в исходной смеси	Выход сополимера, %			[η], дл/г			Содержание звеньев кислоты, мол. %		
	АК	4-ПК	УК	АК	4-ПК	УК	АК	4-ПК	УК
97 : 3	78.4	—	—	0.28	—	—	10.7	—	—
95 : 5	—	75.3	74.9	—	0.25	0.24	—	3.3	2.3
85 : 15	81.7	71.6	70.4	0.25	0.19	0.19	20.2	7.6	6.7
75 : 25	83.9	62.2	56.6	0.18	0.17	0.15	31	11.9	10
50 : 50	91.5	29.5	26.6	—	0.1	0.09	52.3	22.8	16.2
40 : 60	94.6	22.6	12.2	—	0.08	—	62.3	33	22.1
20 : 80	99.8	4	—	—	—	—	81.1	—	—

Таблица 4. Влияние содержания воды в этаноле на выход, состав и $[\eta]$ сополимеров ВК–кислота (ВК : кислота = 85 : 15 мол. %)

Концентрация сомономеров в растворителе, мас. %	Содержание воды в спирте, мас. %	Выход сополимера, %			[η], дл/г			Содержание звеньев АК в сополимере, мол. %		
		АК	4-ПК	УК	АК	4-ПК	УК	АК	4-ПК	УК
20	0	81.7	71.6	70.4	0.25	0.19	0.19	20.2	7.6	6.7
	25	80.4	71.4	70.3	0.25	0.21	0.21	22.3	8.1	7
	50	81.9	71.9	71.1	0.26	0.22	0.2	21.7	8.2	6.8
	30	0	85.8	74.5	73.1	0.34	0.23	0.24	18.6	6.9
	25	86.1	73.2	73.3	0.49	0.26	0.25	18.1	7.5	5.4
	50	86.5	73.7	74.4	0.93	0.3	0.27	17.4	7.6	5.9

Из табл. 4 видно, что изменение состава растворителя в 20%-ном растворе ВК с кислотами не оказывает заметного влияния на выход, характеристическую вязкость и содержание кислоты в сополимере. При концентрации сомономеров 30% повышение содержания воды в растворителе вызвало увеличение значений $[\eta]$, причем особенно резкое в случае сополимеров ВК–АК. При этом остальные параметры остались практически неизменными. Увеличение значений характеристической вязкости, возможно, обусловлено ассоциацией сомономеров в водно-спиртовом растворе.

Изменение мощности дозы в пределах 0.185–0.85 Гр/с при постоянной поглощенной дозе 20 кГр практически не оказывает никакого влияния на выход, $[\eta]$ сополимера ВК–АК и содержание в нем звеньев АК.

Было проведено облучение сополимеров ВК–кислота, полученных в 20%-ном растворе этанола, соотношении ВК : кислота = 85 : 15 мол. % и дозе 20 кГр. Доза облучения сополимеров со-

ставляла 1, 10 и 100 кГр. При этом не было замечено практически никаких изменений в составе и значениях $[\eta]$ сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Самарова О.Е., Ушакова В.Н., Киннер А.И., Панарин Е.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 8. С. 1415.
- Панарин Е.Ф., Денисов В.М., Кольцов А.И., Персинен А.А. // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 3. С. 211.
- Денисов В.М., Панарин Е.Ф., Кольцов А.И., Хачатуров А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 345.
- Ушакова В.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский технол. ин-т, 1997.
- Ушакова В.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: Ленинградский технол. ин-т, 1987.
- Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.

7. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. Л.: Гиппократ, 1993.
8. Ушаков С.Н. Синтетические полимеры лекарственного назначения. Л.: Медгиз, 1962.
9. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988.
10. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1985.
11. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилприрролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1997.

Synthesis of Copolymers of Vinylcaprolactam with Unsaturated Carboxylic Acids

E. V. Kuksilin, V. N. Ushakova, and A. A. Persinen

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

Abstract—Copolymers of different compositions and intrinsic viscosities were synthesized by the radiation-chemical copolymerization of vinylcaprolactam with acrylic, 4-pentenic, and undecylenic acids. It was shown that the absorbed doses up to 100 kGy have virtually no effect on the resulting copolymers.