

## ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ЕГО ПОЛИМЕРОВ



М.Н. Горбунова,  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник,  
Институт технической химии  
УрО РАН

Представлены известные к настоящему времени данные о радикальной сополимеризации N-винилпирролидона и практическом применении полимеров на его основе.

Интерес к направленному синтезу полифункциональных полимеров обусловлен широким спектром их полезных свойств. Они зарекомендовали себя как перспективные флокулянты, коагулянты, полиэлектролиты, экстрагенты, ингибиторы коррозии металлов, ионообменники, биоциды, носители биологически активных веществ и т.д.

Одним из перспективных путей получения полифункциональных полимеров является сополимеризация мономеров, содержащих различные функциональные группы. С этой точки зрения большой интерес представляют сополимеры N-винилпирролидона (ВП) (рис. 1, а). Особое место поли-N-винилпирролидона (ПВП) (рис. 1, б) среди большого круга водорастворимых полимеров обусловлено сочетанием ценных в практическом отноше-

нии свойств – высокой гидрофильностью, широким диапазоном растворимости, отсутствием токсичности, ярко выраженной склонностью к комплексообразованию, высокими адгезионными свойствами, что позволяет использовать поли-N-винилпирролидон в различных областях науки, техники, особенно медицины.

Успехи в области синтеза N-винилпирролидона, исследование электронного состояния углеродных атомов молекулы ВП в растворителях различной природы, детальное изучение процесса гомополимеризации, микроструктура и молекулярно-массовые характеристики поли-N-винилпирролидона, а также сополимеризация N-винилпирролидона с рядом ненасыщенных соединений освещены в ряде монографий [9]. Впервые сообщение о полимеризации ВП появилось в 1940 г.

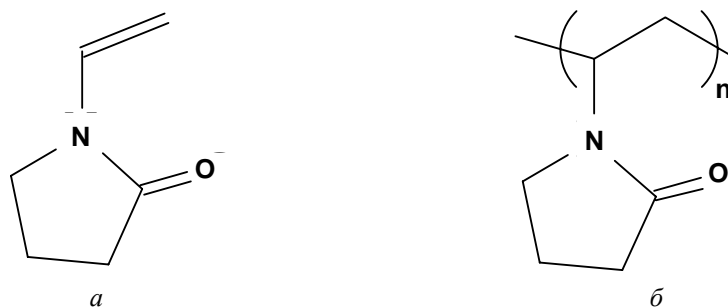


Рис. 1. N-Винилпирролидон (а) и поли-N-винилпирролидон (б)

ПВП был получен в водном растворе в присутствии сульфата натрия. Позже Н. Fickentscher и К. Herrle разработали метод полимеризации ВП в водной среде в присутствии пероксида водорода и аммиака. В дальнейшем в нашей стране и зарубежом были проведены широкие исследования по изучению различных способов полимеризации ВП, разработке методов выделения полимера, его очистке и идентификации [4, 7].

Всесторонние исследования показали, что ВП полимеризуется под влиянием тепла, света и радиации. Термическая полимеризация с заметной скоростью наблюдается лишь при температуре выше 140 °С, при этом полимер имеет низкую степень полимеризации. Полимеризация ВП происходит и при длительном воздействии света. Имеются сообщения о полимеризации ВП под действием  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  и в импульсной плазме.

ВП способен полимеризоваться по катионному механизму в присутствии таких катализаторов, как эфират трехфтористого бора, концентрированные минеральные кислоты. Есть данные о катионной полимеризации ВП, инициированной электрохимически путем анодной поляризации на поверхности Pt, и о полимеризации ВП по анионному механизму под действием щелочных металлов.

Вместе с тем для ВП наиболее характерна радикальная полимеризация. Основная инициирующая система для проведения реакции радикальной полимеризации ВП состоит из пероксида водорода и аммиака. При этом количество добавленной перекиси регулирует скорость полимеризации и молекулярную массу (ММ) полученного полимера.

При полимеризации ВП широкое применение в качестве инициаторов нашли азосоединения, в том числе динитрил азобис-изомасляной кислоты (ДАК) [3]. Полимеризация ВП в присутствии ДАК по сравнению с перекисью водорода протекает при более низких температурах (60–80 °С), но с меньшей скоростью. В связи с этим при гомополимеризации ВП предпочтение отдается перекиси водорода, в то время как при сополимеризации ВП с

другими мономерами наиболее часто используется ДАК. Пероксид бензоила (ПБ) является малоэффективным инициатором полимеризации ВП. Это обусловлено тем, что при термическом разложении пероксида бензоила образуется бензойная кислота, что приводит к протеканию побочных реакций с участием карбокатиона.

Широко применяемый при радикальной полимеризации в водной среде в качестве инициатора персульфат аммония не может быть использован для инициирования полимеризации ВП, так как вызывает заметное снижение рН среды и, как следствие, гидролиз мономера. В качестве инициаторов радикальной полимеризации ВП используются также органические пероксиды и гидропероксиды (пероксид дикумила, ди-трет-бутилпероксид, трет-бутилпероксид и др.), при этом полимеризация проводится при высокой температуре 140–300 °С, определяемой типом инициатора.

В молекуле ВП винильная группа через атом азота находится в сопряжении с карбоксильной группой, способной образовывать водородные связи с молекулами протондонорного растворителя. По этой причине электронное состояние винильной группы, а следовательно, реакционная способность ВП, в значительной мере зависит от природы растворителя, что детально исследовано и приведено в работах [3, 6]. Показано, что влияние среды проявляется при различных способах инициирования (вещественном, УФ-,  $\gamma$ -облучении). Так что при полимеризации ВП в водных растворах (особенно в разбавленных) наблюдается некоторое повышение его реакционной способности по сравнению с полимеризацией в апротонных растворителях или в массе. Скорость реакции полимеризации ВП также зависит от вязкости системы. В частности, при полимеризации ВП в среде спиртов с различной длиной алкильной группы обнаружено, что начальная скорость реакции заметно возрастает с увеличением вязкости применяемого спирта.

В последние годы вопросам сополимеризации *N*-винилпирролидона уделяется большое внимание исследователей. Реак-

ции сополимеризации позволяют широко модифицировать свойства поли-*N*-винилпирролидона, вследствие чего они приобретают все большее практическое значение. Сополимеризация ВП к настоящему времени изучена как с базовыми мономерами, полимеры на основе которых выпускаются в промышленном масштабе и широко применяются в различных областях, так и с мономерами, сополимеры которых с ВП предназначены для реализации специфических задач. В реакциях сополимеризации ВП по сравнению с большинством виниловых мономеров менее активен. Особенно эта тенденция наблюдается при сополимеризации с виниловыми мономерами, реакционная способность которых в радикальных реакциях высокая (стирол, (мет)акрилаты, винилпиридины). В этом случае относительная активность ВП значительно ниже второго сомономера, и сополимеры во всем интервале соотношений мономеров обогащены звеньями последнего. С виниловыми мономерами, активность радикалов которых велика, а мономерных молекул низкая (винилацетат), активность ВП на порядок выше второго сомономера.

Являясь электронодонорным мономером, ВП проявляет высокую активность при сополимеризации с виниловыми мономерами, содержащими электроноакцепторные группы (акрилонитрил, аминоалкилакрилаты). Сополимеризация таких систем протекает с образованием статистических сополимеров с высокой склонностью сомономерных звеньев к чередованию. С мономерами, обладающими высокой электроноакцепторной активностью (малеиновый ангидрид, малеимиды), сополимеризация протекает через комплексообразование с образованием чередующихся сополимеров эквимольного состава. Данные по сополимеризации ВП с *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлоридом свидетельствуют, что указанная система относится к редко встречаемому типу «азеотропной» сополимеризации, обусловленной близкой реакционной активностью сомономеров и структурным соответствием концевых звеньев растущих макрорадикалов.

На активность ВП в реакциях сополимеризации значительное влияние оказывает среда. Наличие в молекуле ВП сопряжения между неподделенной электронной парой азота, двойной связью и карбонильной группой позволяет при сополимеризации в значительной степени регулировать активность сополимеризующихся систем применением растворителей различной природы и получать полимеры с высокой композиционной однородностью при сополимеризации с мономерами, даже значительно отличающимися по своей реакционной активности от *N*-винилпирролидона (стирол, винилацетат, метакриловая кислота).

Сополимеры на основе ВП входят в состав большого числа лекарственных препаратов, выступают в качестве носителей биологически активных веществ, являются основой разделительных мембран, сорбентов, коагулянтов, флокулянтов и т.д.

Благодаря хорошей растворимости в воде, отсутствию токсичности и высокой склонности к комплексообразованию поливинилпирролидон нашел широкое применение в медицинской практике. В зависимости от величины молекулярной массы ПВП используется как кровезаменитель, для пролонгирования действия лекарств и дезинтоксикации организма [4]. Разработан метод получения гидрогелевых повязок на основе ВП для ожоговых и других мокнущих язв и ран. Патентуется способ получения вязкоупругого материала на основе ПВП для использования в глазной хирургии при имплантации линз, удалении катаракты и т.д. с целью предотвращения травмирования тканей глаза [10].

Сополимеры ВП также находят самое разнообразное применение. В частности, сополимеры ВП с винилацетатом используются в качестве матриц при получении твердых лекарственных форм и косметических средств, входят в состав клея-расплава, фиксирующего влажность. Сополимеры на основе ВП, кротоновой кислоты и *l*-кротоноиламинофенола применяются в качестве синтетических антигенов.

Сополимеры ВП с кротоновой и

*n*-кротоноиламинофеноксиуксусной кислотами образуют комплексы с биологически активными веществами, в том числе с антибиотиком гентамицином. Это ведет к значительному снижению токсичности гентамицина, при этом свойства антибиотика остаются неизменными. В качестве полимеров-носителей биологически активных веществ применяются водорастворимые реакционноспособные тройные сополимеры ВП – кротоновая кислота – 2-гидроксиэтилметакрилат.

Система для контроля поступления гормональных препаратов (эстрогенов и гестагенов) в организм человека содержит в качестве матрицы сополимеры ВП с алкилакрилатами или алкилакриламидами. Сополимеры ВП с диметилакриламидом, образующие взаимопроникающие полимерные сетки с сегментированной полиуретанмочевинной, используются в медицине для адсорбции альбумина. Сшитые сополимеры ВП с 2-фенилэтил(мет)акрилатом применяют в качестве гидрофильных покровных композиций для хирургических имплантантов, особенно гидроокулярных линз.

Сополимеры ВП и 2-гидроксиэтилметакрилата используются в качестве материала для контактных линз, а также в качестве носителей для постепенного высвобождения лекарств. Сополимеры ВП и алкиловых эфиров карбоновых ( $C_3-C_8$ ) кислот с одной двойной связью применяют в качестве ПАВ в фармацевтических и косметических препаратах.

В качестве модификаторов биологически активных веществ, в том числе и белков, могут быть использованы сополимеры ВП с неопределенными феноксиуксусными кислотами. Сополимеры ВП с акриловой кислотой являются иммуномодуляторами, а с 2-метил-5-винилпиридином обладают противоопухолевой активностью.

Сополимеры ВП и винилимидазола используются в качестве покрытий колонок для капиллярного электрофорезного разделения основных белков, а также как добавки к моющим средствам для устойчивости красителей ткани и изготовления фоторезисторов. В качестве отбеливающих, дезинфицирующих средств и освет-

лителей, применяющихся в косметике и фармацевтической промышленности, используются сополимеры ВП с малеиновым ангидридом, обработанные перекисью водорода. Сополимеры ВП и солей аллиламина являются антимикробными и мембраноактивными агентами [5].

Сополимер ВП с дивинилбензолом используется в качестве сорбента при твердофазной экстракции для определения феноксиалкановых кислот и других гербицидов в воде и в окружающей среде [9]. Сшитые сополимеры *N*-винилпирролидона с триметоксивинилсиланом количественно сорбируют Ni(II) и Cu(II) из аммиачных растворов и могут найти применение для очистки сточных вод от ионов исследованных металлов [2].

Сополимеры ВП с акриламидом применяют в качестве флокулянта при осаждении твердых частиц из жидкостей. Сополимеры ВП с 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфатом, тройные сополимеры ВП с 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфатом и акриламидом, а также гели на основе сополимеров ВП с акриловой кислотой используются в качестве флокулянтов при очистке оборотных и сточных вод. Способные к сшиванию сополимеры ВП и *N*-(3-аминопропил)метакриламида применяются в качестве покрытий и адгезивов [9]. Сополимеры ВП с акриловой кислотой используются в качестве полиэлектролитов, для разрушения сшитых гидрогелей, применяемых при бурении нефтяных и газовых скважин.

Продукт тетраполимеризации 2-акриламид-2-метилпропансульфоновой кислоты, ВП, акриламида и акриловой кислоты применяют в качестве добавки к цементу при подготовке бурительных растворов и для блокирования нефтяных и газовых скважин.

Палладиевый комплекс поли(4-винилпиридин-ВП) применяется как катализатор для гидрогенизации некоторых нитроароматических соединений. Сополимер ВП с трис(триметилсилокси)винилсиланом может быть использован в качестве эмульгатора.

При добавлении сополимеров ВП и моно(*n*-сульфоамидо)анилида итаконо-

вой кислоты, обладающих полиэлектролитными свойствами, в полишиффовые основания электропроводность полупроводников увеличивается в несколько раз.

При поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-96003-р\_урал\_a) и программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине» в ИТХ УрО РАН проводятся исследования по радикальной сополимеризации *N*-винилпирролидона с новыми аллиловыми мономерами и изучению физико-химических и биологических свойств полученных сополимеров [1]. Показано, что сополимеры ВП с новыми аллиловыми мономерами нетоксич-

ны и могут быть использованы в медицинских целях. Сополимер ВП с 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлоридом обладает выраженной антимикробной активностью к грам(+)-микрофлоре (золотистый стафилококк) и является перспективным для использования в медицине и биотехнологии [8].

Приведенные в статье данные свидетельствуют о высокой перспективности *N*-винилпирролидона для разработки полифункциональных сополимеров оригинальных структурных типов и материалов нового поколения на их основе.

**Библиографический список:**

1. Горбунова М.Н. Сополимеризация *N*-винилпирролидона с новыми аллиловыми мономерами // ЖПХ. – 2010. – Т. 83. – № 8. С. 1324–1329.
2. Горбунова М.Н., Сазонова Е.А. Сорбционная активность сополимеров *N*-винилпирролидона с триметоксивинилсианом // ЖПХ. – 2008. – Т. 81. – № 10. – С. 1743–1744.
3. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. – М.: Наука, 1975. – 224 с.
4. Кириш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. – М.: Наука, 1998. – 252 с.
5. Панарин Е.Ф., Тарасова Н.Н., Горбунова О.П. Сополимеризация *N*-винилпирролидона с моноаллиламмониевыми солями // ЖПХ. – 1993. – Т. 66. – № 11. – С. 2525–2529.
6. Сивцов Е.В., Лавров Н.А., Николаев А.Ф. Влияние среды на радикальную (со)полимеризацию *N*-винильных мономеров // Пласт. массы. – 2001. – № 10. – С. 32–42.
7. Сидельковская Ф.П. Химия *N*-винилпирролидона и его полимеров. – М.: Наука, 1970. – 150 с.
8. Сополимеризация *N*-винилпирролидона с 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлоридом / М.Н. Горбунова, А.И. Воробьева, Д.Р. Сагитова, А.Г. Толстиков // ЖПХ. – 2008. – Т. 81. – № 7. – С. 1219–1221.
9. *N*-винилпирролидон в реакциях радикальной сополимеризации. Обзор. / М.Н. Горбунова, А.И. Воробьева, А.Г. Толстиков, Ю.Б. Монаков // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология – 2006. – Т. 49. – Вып. 2. – С. 3–22.
10. Patent 4965253 USA, МКИ А 61 К 31/00. Viscoelastic material for ophthalmic surgery / Goldberg E.P., Yalon M.