

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 1

1963

**СОПОЛИМЕРЫ СОЛЕЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

E. B. Кузнецов, B. E. Ложкин

Сополимеры метакриловой кислоты и солей непредельных дикарбоновых кислот до сих пор не были описаны в литературе, но вместе с тем их синтез представляет как практический, так и теоретический интерес. В частности, представляет интерес их использование в качестве поверхностноактивных веществ и как промежуточных продуктов для синтеза новых типов полимеров.

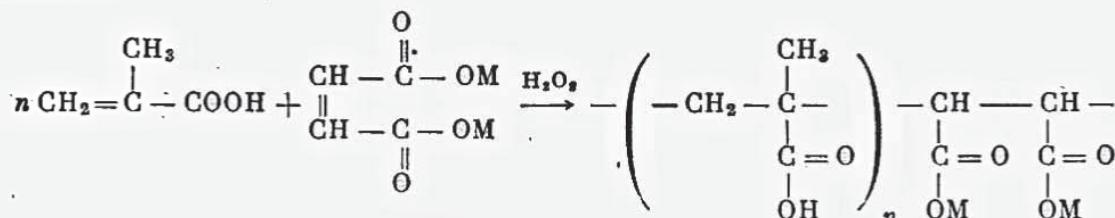
В данной работе была установлена возможность синтеза таких сополимеров и установлены некоторые особенности этой сополимеризации. В качестве мономеров для сополимеризации были использованы: калиевая, магниевая, кобальтовая, свинцовая, медная и медноаммиачная соли малеиновой кислоты; калиевая, магниевая и свинцовая соли фумаровой кислоты и метакриловая кислота. Получение этих солей проводили по ранее описанным методикам [1, 2].

Все перечисленные выше соли не растворимы в метакриловой кислоте; поэтому для равномерного распределения мономеров использовали концентрированные растворы солей в воде, и только в исключительных случаях, когда соль не растворялась в воде, соль вводили в виде порошка (свинцовые соли малеиновой и фумаровой кислот).

Соли (в пересчете на сухие) брали в количестве 1; 5; 10 и 15% от веса метакриловой кислоты.

В качестве инициатора использовали 30%-ную перекись водорода (0,5 вес. % от мономеров). Температура полимеризации была $80 \pm 2^\circ$. Было замечено, что с увеличением концентрации соли индукционный период намного сокращается, а полимеризация проходит очень быстро и с очень большим разогреванием.

Полимеризацию схематически можно изобразить следующим уравнением:



где М — металл, $n \approx 3-200$.

Полученные полимеры затем растворяли в воде и высаживали муравьиной кислотой в три фракции, причем третью фракцию получали упариванием почти досуха и дальнейшей сушкой в вакууме над едким натром. Затем каждую фракцию анализировали на содержание соли и кислотных групп. Нужно отметить, что содержание соли в сополимере повышалось от первой фракции к третьей, а отсюда можно сделать вывод,

что сополимеры с большим содержанием соли имеют меньший молекулярный вес.

Третья фракция, полученная упариванием, обычно не растворялась в воде, в спирте и других растворителях. Очевидно, в этом случае получались пространственные сополимеры. То же самое было замечено при нагревании сополимеров при 160° в течение 8—12 час.— сополимер также терял растворимость, а при непродолжительном нагревании сополимер был способен набухать, не растворяясь.

Кобальтовая и медноаммиачная соли малеиновой кислоты не только не вступают в сополимеризацию, но даже ингибируют процесс полимеризации. Медная соль малеиновой кислоты в сополимеризацию вступает, но настолько замедляет процесс сополимеризации, что только в течение продолжительного времени удается получить сильно вязкую жидкость.

Так, смесь водной кобальтовой соли малеиновой кислоты и метакриловой кислоты с 1% перекиси водорода нагревали в течение 36 час., повышая температуру от 80 до 150° , и затем оставляли при комнатной температуре; в течение 7 месяцев заметного изменения вязкости жидкости не произошло. Тоже наблюдалось и с акриловой кислотой. Ингибирование очевидно связано с переходом Co^{+2} в Co^{+3} ; было замечено, что цвет раствора из малинового переходит в зеленый (что характерно для Co^{+3}), после чего, через некоторый промежуток времени, раствор превращается в творожистую массу зеленого цвета.

Из сравнения сополимеризации солей малеиновой кислоты и солей фумаровой кислоты можно сделать заключение, что соли фумаровой кислоты гораздо легче вступают в сополимеризацию (особенно одновалентных металлов), чем соответствующие соли малеиновой кислоты, и дают очень прозрачные сополимеры (что не характерно для самой метакриловой кислоты).

Экспериментальная часть

Все используемые соли (кроме свинцовых получали вытеснением из соответствующих углекислых солей. Свинцовые соли получали из уксуснокислых солей. Чистоту солей определяли по содержанию металла. Содержание металла как в солях, так и в сополимерах определяли сжиганием до окиси металла.

В случае сополимеров в качестве контроля правильности анализов на металл дополнительно проводили определение кислотности сополимера титрованием едким натром.

Сополимеризацию проводили до потери подвижности раствора, отмечали время с начала обогрева до этого момента.

Для переосаждения сополимеров готовили 5%-ные растворы сополимера в воде. Осаждение проводили 85%-ной муравьиной кислотой. Объем кислоты, необходимый для осаждения первой фракции, обычно составлял половину объема раствора. Для осаждения второй фракции было необходимо добавить еще 10—15 % от начального объема кислоты. Третью фракцию, за редким исключением, получали упариванием.

Все три фракции сушили в вакуум-эксикаторе над едким натром. Молекулярный вес фракций не определяли, но строили кривые зависимости вязкости от концентрации. Прямолинейной зависимости вязкости от концентрации не наблюдалось, поэтому получить характеристическую вязкость не удалось.

Ниже приводятся вязкости растворов минимальной примененной нами концентрации. Измерение вязкости водных растворов проводили при 20° вискозиметром Оствальда — Пинкевича с диаметром капилляра 0,8 м.м. Все данные о сополимеризации приведены в табл. 1, 2.

Сополимер с 1% соли высажен в одну фракцию.

Часть соли, не вступившая в сополимеризацию, в воде не растворялась и отделялась.

Сополимеризация кобальтовой соли малеиновой кислоты и метакриловой кислоты. При сополимеризации кобальтовой соли малеиновой кислоты проводили две серии опытов.

а) Готовили 20%-ный раствор соли в воде и смешивали с метакриловой кислотой из расчета 1% сухой соли от метакриловой кислоты. Добавляли 1% перекиси водорода (от веса мономеров). Полученную смесь нагревали до 80° и выдерживали 24 часа при этой температуре. Затем раствор нагревали до 140 — 50° и выдерживали 12 час. при этой температуре. Затем ампулу с раствором оставляли при комнатной температуре. В течение 7 месяцев изменения вязкости не наблюдалось.

Таблица 1

Сополимеризация калиевой, магниевой и свинцовой солей малеиновой кислоты и метакриловой кислоты

Калиевая соль				Магниевая соль				Свинцовая соль									
Введенено соли, %	Время полимеризации, мин.	Фракции		Содержание соли, %	Приведенная вязкость 0,1%-ного раствора, η/c	Введенено соли, %	Время полимеризации, мин.	Фракции		Содержание соли, %	Приведенная вязкость 0,05%-ного раствора, η/c	Введенено соли, %	Время полимеризации, мин.	Фракции		Содержание соли, %	Приведенная вязкость 0,05%-ного раствора, η/c
		I	II	III	IV			I	II	III	IV			I	II	III	IV
1	230	I	0,64	—	1,0	5	515	I	1,38	1,78	1	272	I	0,6	0,85	—	
		II	—	—	—			II	4,52	1,2			II	0,85	0,53		
		III	—	—	—			III	—	—			III	10,45	0,34		
5	75	I	1,36	0,64	—	10	480	I	1,51	0,87	5	260	I	2,8	0,62	—	
		II	1,89	0,49	—			II	4,52	0,52			II	3,7	0,38		
		III	3,87	0,44	—			III	68,3	—			III	32,5	—		
10	53	I	1,53	0,58	—	15	470	I	2,46	0,60	10	200	I	2,62	0,60	—	
		II	1,76	0,32	—			II	4,68	0,45			II	8,77	0,50		
		III	5,07	0,26	—			III	68,3	0,12			III	29,95	—		
15	35	I	2,48	1,12	—	20	315	I	2,06	0,42	15	180	I	2,98	0,65	—	
		II	2,82	0,74	—			II	63,13	0,23			II	9,02	0,45		
		III	5,27	0,42	—			III	—	—			III	—	—		

Таблица 2

Сополимеризация калиевой, магниевой и свинцовой солей фумаровой кислоты и метакриловой кислоты

Калиевая соль				Магниевая соль				Свинцовая соль									
Введенено соли, %	Время полимеризации, мин.	Фракции		Содержание соли, %	Приведенная вязкость 0,05%-ного раствора, η/c	Введенено соли, %	Время полимеризации, мин.	Фракции		Содержание соли, %	Приведенная вязкость 0,05%-ного раствора, η/c	Введенено соли, %	Время полимеризации, мин.	Фракции		Содержание соли, %	Приведенная вязкость 0,05%-ного раствора, η/c
		I	II	III	IV			I	II	III	IV			I	II	III	IV
1	160	I	0,9	0,52	—	1	270	I	0,74	2,25	1	40	I	0,58	0,46	—	
		II	1,69	0,35	—			II	1,42	0,66			II	1,12	0,21		
		III	3,29	—	—			III	58,9	—			III	9,23	—		
5	145	I	1,9	0,64	—	5	156	I	1,08	2,45	5	30	I	1,44	0,74	—	
		II	2,69	0,27	—			II	1,33	0,89			II	2,3	0,44		
		III	5,29	—	—			III	75,7	—			III	10,15	—		
10	140	I	1,3	0,85	—	10	153	I	1,32	0,84	10	24	I	2,28	0,36	—	
		II	1,84	0,51	—			II	2,13	0,72			II	3,17	0,28		
		III	—	—	—			III	81,8	—			III	13,8	0,15		
15	100	I	0,95	1,15	—	15	150	I	1,63	0,77	15	20	I	2,82	0,35	—	
		II	13,96	0,44	—			II	3,61	0,65			II	3,74	0,26		
		III	32,99	—	—			III	—	—			III	18,15	—		

б) Готовили 15%-ный раствор соли в воде, который смешивали с метакриловой кислотой так, чтобы смеси содержали 0,5%, 10 и 15% соли от веса метакриловой кислоты. Вводили 0,5% перекиси водорода, и термостатировали ампулы при 80° в течение 20 дней. Затем ампулы вскрывали и вводили еще 2% перекиси водорода и снова термостатировали при 80°. На 24-й день в ампулах с 0,5%-ным содержанием соли образовалась творожистая масса; в остальных ампулах заметно повысилась вязкость.

Выводы

1. Получены сополимеры калиевых, магниевых и свинцовых солей малеиновой и фумаровой кислот и метакриловой кислоты.
2. Введение перечисленных выше солей в метакриловую кислоту сокращает индукционный период, скорость полимеризации увеличивается и получаются прозрачные сополимеры.
3. Кобальтовая и медноаммиачная соли малеиновой кислоты являются ингибиторами полимеризации.
4. Соли фумаровой кислоты легче вступают в сополимеризацию, чем соответствующие соли малеиновой кислоты.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
10 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. O. B ü c h n e r, Liebigs Ann. Chem., 49, 57, 1844.
2. M. Weics, R. Dawns. J. Amer. Chem. Soc., 45, 2341, 1923.

COPOLYMERS OF UNSATURATED DICARBOXYLIC ACID SALTS AND METHACRYLIC ACID

E. V. Kuznetsov, V. E. Lozhkin

S u m m a r y

The synthesis has been described of copolymers of the calcium, magnesium and lead salts of maleic and fumaric acids with methacrylic acid. It has been found that the incorporation of these salts considerably shortens the induction period and increases the polymerization rate. The resultant polymers vary in composition, fractions of lower molecular weight containing more of the salt residues. It was also found that cobalt and copper ammonium salts of maleic acid do not participate in the copolymerization process, but are inhibitors of the polymerization of methacrylic acid. The copper salt of maleic acid takes part in the copolymerization but greatly hinders the latter. Fumaric salts more readily copolymerize than the corresponding maleic acid salts.
