

УДК 541.64+678.744

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИ-N-ВИНИЛСУКЦИНАМИДНОЙ КИСЛОТЫ

*А. Ф. Николаев, Н. В. Даниэль, А. М. Торопцева,  
И. Варга, Н. В. Иванова*

В последние годы много внимания уделяется исследованию высокомолекулярных электролитов, молекулы которых содержат функциональные группы (сульфатные, фосфатные, карбоксильные, аминные и др.) [1]. Среди них имеются природные и синтетические полизелектролиты, физико-химические свойства водных растворов которых отличаются рядом особенностей, связанных с ионизацией полярных групп и образованием электрических зарядов [2, 3]. Хотя полимеры с карбоксильными группами (полиакриловая и полиметакриловая кислоты, сополимеры малеиновой кислоты и др.) относятся к слабым полизелектролитам, тем не менее в щелочной среде из них выделяются протоны и образуются отрицательно заряженные цепи, а вблизи карбоксильных групп — диссоциирующие от них ионы натрия. В случае поли-N-винилсукцинимидной кислоты (ПВСК), также относящейся к полизелектролитам, получение и свойства которой рассматриваются в данной статье, этот процесс может быть выражен следующим образом:

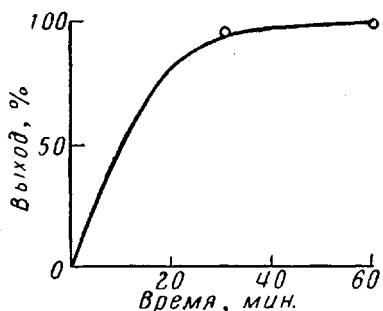
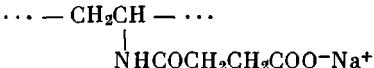


Рис. 1. Зависимость выхода поли-N-винилсукцинимидной кислоты от времени гидролиза поли-N-винилсукцинимида 5%-ным раствором NaOH при 60°

например, в виде пленок и нитей после специальной обработки, полизелектролиты могут стать полупроводниками [4].

Получение ПВСК нами было осуществлено следующим образом. При нагревании поли-N-винилсукцинимида (ПВСИ) с водным раствором щелочи происходит его гидролиз по имидной связи и образуется Na-соль ПВСК, превращаемая в свободную ПВСК подкислением серной или соляной кислотой.

Гидролиз ПВСИ протекает быстро. Так, например, при действии 5%-ного водного раствора натриевой щелочи при 60° гидролиз полностью заканчивается за 30—60 мин. (см. рис. 1).



Подвижность ионов и, следовательно, их способность к переносу электрического тока можно регулировать степенью нейтрализации поликислоты, изменением температуры и концентрации раствора. Даже в твердом состоянии,

ПВСК размягчается при  $150^{\circ}$ , начинает желтеть при  $160^{\circ}$ , постепенно превращаясь в черный порошок при  $250^{\circ}$ . Нагревание в течение 8 час. до  $140^{\circ}$  не сопровождается выделением воды, но наблюдается потеря растворимости в воде и низших спиртах. При 100%-ной относительной влажности ПВСК адсорбирует пары воды; привес за 24 часа достигает 35%.

Водным растворам ПВСК присущи свойства растворов полиэлектролита. Зависимость приведенной вязкости от концентрации ПВСК носит

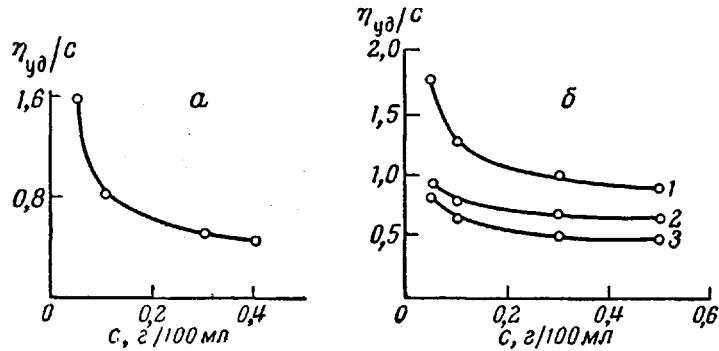


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации поли-  
N-винилсукинамидной кислоты:

а — в воде; б — в растворе NaCl: 1 — 0,1 н.; 2 — 0,5 н.; 3 — 1 н. NaCl

аномальный характер (рис. 2, а). По мере разбавления раствора быстро растет приведенная вязкость, достигая 16 при содержании 0,05 г ПВСК в 100 мл воды. Это явление связано с изменением формы макромолекул и мало зависит от величины межмолекулярного взаимодействия, которое

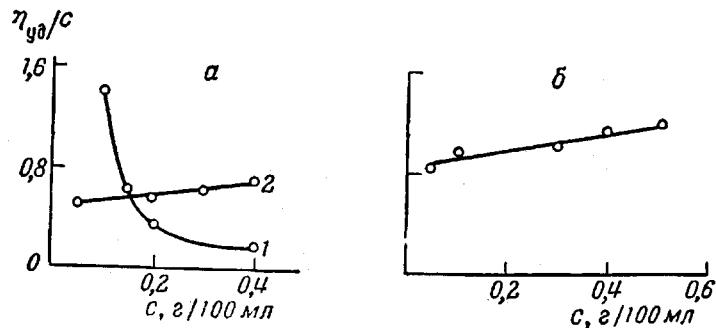


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации  
поли-N-винилсукинамидной кислоты:

а — в растворе HCl: 1 — 0,01 н. HCl; 2 — 0,2 н. HCl; б — в метиловом спирте

при значительном разбавлении является очень слабым. В концентрированных растворах молекулы ПВСК более свернуты в клубок, чем в разбавленных растворах. Ионная сила раствора увеличивается при повышении концентрации полиэлектролита, так как одновременно происходит рост концентрации низкомолекулярных подвижных ионов (противоионов), экранирующих заряды на поверхности макромолекул и компенсирующих таким образом их электростатическое взаимодействие.

В тех растворителях, в которых не происходит ионизация полиэлектролита, зависимость приведенной вязкости от концентрации носит нормальный характер. Так, растворы ПВСК в метиловом спирте по своему

поведению ничем не отличаются от растворов неэлектролитов. На рис. 3, б показана зависимость приведенной вязкости ПВСК от концентрации ее в метиловом спирте при 20°. Характеристическая вязкость, определенная графическим путем, достигает 0,83.

Ионная сила водных растворов полиэлектролитов может быть значительно изменена при добавлении нейтрального электролита ( $\text{NaCl}$ ); при этом происходит понижение вязкости раствора полимера. Из рис. 2, б видно, что значения приведенной вязкости растворов ПВСК значительно уменьшаются при повышении концентрации  $\text{NaCl}$  от 5,85 до 58,5 г/л. Во

всех случаях сохраняется аномальный ход зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов. Данные рис. 2, б позволяют сделать вывод, что изменение вязкости растворов ПВСК объясняется электростатическими эффектами, зависящими от полной силы раствора, а не от свойств полиэлектролита [2], и что даже в 1 н. растворе  $\text{NaCl}$  не удается полностью экранировать, т. е. лишить заряда, ПВСК. В более концентрированных растворах  $\text{NaCl}$  ПВСК не растворяется и поэтому вязкость ее растворов не может быть определена.

В присутствии минеральной кислоты ( $\text{HCl}$ ) зависимость приведенной вязкости растворов ПВСК от концентрации так же носит аномальный характер (см. рис. 3, а) при небольшой концентрации  $\text{HCl}$  (0,01 н.) и имеет нормальный ход при больших концентрациях  $\text{HCl}$  (0,2 н. и выше). В первом случае наблюдается некоторая диссоциация поликислоты, а во втором — ее отсутствие, свидетельствующее о том, что макромолекулы поликислоты представляют собой скрученные

Рис. 4. Кривая потенциометрического титрования поли-*N*-винилсукинамидной кислоты (0,2 г в 50 мл воды)

компактные клубки, в которых существуют силы взаимодействия между отдельными звенями. Если статически свернутый клубок не проницаем для растворителя, то молекулярный вес, как известно, выражается уравнением

$$[\eta] = KM^{0.5}. \quad (1)$$

Для ПВСК известны значения характеристической вязкости ( $[\eta] = 0,525$ ), определенной из рис. 3, а, и величина молекулярного веса ( $M = 34200$ ), найденная из значений молекулярного веса ПВСИ. При этом допускается, что при гидролизе ПВСИ не происходит деструкции макромолекул.

Допустив, что в кислой среде ПВСК практически не диссоциирована и ее макромолекулы представляют собой скрученные компактные тела, можно производить определение молекулярного веса ПВСК по значениям характеристической вязкости, найденной из растворов в 0,2 н.  $\text{HCl}$  и выраженной в  $\text{cm}^3/\text{г}$ , используя для этой цели уравнение (1). Константа  $K$  равна  $0,09 \cdot 10^{-2}$  и уравнение (1) принимает вид

$$[\eta] = 0,09 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.5}.$$

Потенциометрическое титрование ПВСК 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$ , проведенное при помощи потенциометра ЛП-58, позволило построить кривую титрования (см. рис. 4), определить точку эквивалентности и рассчитать константу диссоциации [5]. Так,  $K_a$  ПВСК при 25° составляет  $7,01 \cdot 10^{-5}$ . Эта величина близка к значению первой константы диссоциации янтарной кислоты ( $K_a = 6,65 \cdot 10^{-5}$ ).

## Экспериментальная часть

Поли-N-винилсукцинимид (ПВСИ). Получали полимеризацией 5%-ного водного раствора N-винилсукцинимida при 70° в присутствии персульфата калия (0,3% к весу мономера) и формалина (16% к весу мономера), взятого в качестве переносчика цепи по описанной методике [6]. Через 5—6 час. реакция полностью заканчивается. Полимер, выделившийся в осадок в виде белого набухшего порошка или хлопьев, отделяли от реакционной среды, многократно промывали горячей водой от формалина, остатков мономера и инициатора и сушили до постоянного веса в вакууме при 40° (5—10 мм); молекулярный вес полимера определяли по формуле [7]

$$[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.82},$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость, найденная по вязкости растворов ПВСИ в хлороформе при 20° в см<sup>3</sup>/г.

ПВСИ растворяется в хлороформе, дихлорэтане, метиленхлориде, пиридине, диоксане и уксусной кислоте. Молекулярный вес его при  $[\eta] = 1,02$  д.з. равен 299 000.

На-соль ПВСИ. При обработке ПВСИ 5%-ным раствором едкого натра, взятым в избытке, при 60° в течение 60 мин. происходит гидролиз по имидной связи и образуется Na-соль ПВСК. Скорость реакции может быть определена по количеству израсходованной щелочи, пошедшей на образование Na-соли ПВСК титрованием образцов реакционной смеси 0,1 н. раствором янтарной кислоты в присутствии фенол-фталеина. Выделение Na-соли ПВСК производили осаждением из раствора в этиловый спирт, в котором Na-соль ПВСК не растворима. После многократной промывки горячим спиртом от NaOH и сушки в вакууме при 60—70° (5—10 мм) Na-соль ПВСК представляет собой белый порошок, хорошо растворимый в воде и нерастворимый в неводных растворителях. При нагревании Na-соль ПВСК начинает желтеть при 250° и обугливается при 330°; pH 0,1 M водного раствора составляет 9,36.

ПВСК выделяли подкислением раствора Na-соли ПВСК серной или соляной кислотой. Если концентрация образующейся низкомолекулярной соли ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaCl}$ ) в растворе будет большой, то ПВСК выпадает из раствора в виде светло-желтой липкой массы. ПВСК переосаждали из фильтрованного метанольного раствора в ацетон. После отделения от раствора и многократной промывки ацетоном ПВСК (белый порошок) сушили в вакууме при 60—70° (5—10 мм) до постоянного веса.

Найдено, %: C 50,0; 49,79; H 6,88; 6,62; N 9,23; 9,30.  
 $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Вычислено, %: C 50,3; H 6,28; N 9,72.

ПВСК растворяется в воде, метиловом и этиловом спиртах, пиридине, этиленгликоле; pH ее 0,1 M водного раствора составляет 2,8. Титрование ПВСК 0,1 н. раствором NaOH показывает, что содержание в ней карбоксильных групп достигает 99—100% от теоретического.

## Выводы

Поли-N-винилсукцинамидная кислота может быть легко получена путем щелочного гидролиза поли-N-винилсукцинимода. Свойства водных растворов свидетельствуют о том, что она является полиэлектролитом. Константа диссоциации поликислоты  $7,07 \cdot 10^{-5}$ . Молекулярный вес ее может быть рассчитан по формуле  $[\eta] = 0,09 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.5}$ .

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
14 XII 1962

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. I. Rabe k, Teoretyczne podstawy syntezy polielektrolitow i wymieniaczy jonowych, Warszawa, 1960.
2. C. E. Бреслер, Успехи химии и технологии полимеров, Сб. 2, Госхимиздат, М., 1957, стр. 110.
3. С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд. Саратовского уп-та, 1959.
4. M. Bacheg, H. F. Magk, Angew. Chem., **73**, 641, 1961.
5. P. Линстед, Дж. Элвидж, М. Волли, Дж. Вилькинсон, Современные методы исследования в органической химии, Изд. ин. лит., 1959.
6. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Н. В. Даниэль, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1330.
7. P. C. Schlu b o m, Beitrag zur Polymerisation der N-Vinylsuccinimids, Diss. Dokt. techn. Wiss. Eidgenöss. Techn. Hochschule, Zürich, Juris — Verl., 1960; РЖХим. 15P48, 1961.

# THE PREPARATION AND PROPERTIES OF POLY-N-VINYLSUCCINAMIDIC ACID

*A. F. Nikolaev, N. V. Daniel, A. M. Toroptseva,  
I. Varga, N. V. Ivanova*

## Summary

Poly-N-vinylsuccinimidic acid is readily prepared by alkaline hydrolysis of poly-N-vinylsuccinimide. It is soluble in water, methyl and ethyl alcohols, pyridine and ethylene glycol. The properties of its solutions show that it is a polyelectrolyte. The ion strength of its aqueous solutions can be suppressed by adding large amounts of hydrochloric acid and weakened by adding a low molecular electrolyte. The dissociation constant of the polyacid is  $7,07 \cdot 10^{-5}$ . Its molecular weight can be calculated according to the formula  $[\eta] = 0,09 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,5}$ . The sodium salt of poly-N-vinylsuccinimidic acid is readily soluble in water and insoluble in non-aqueous solvents.