

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

## СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 8

УДК 541.64 + 678.13 + 678.746

КАТИОННITY И ПОЛИАМФОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ  
N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА \**А. Ф. Николаев, С. Г. Бондаренко*

В последние годы много экспериментальных работ посвящается получению и свойствам полiamфолитов, являющихся ионитами избирательного действия. В связи с этим мы предприняли исследование способов приготовления катионитов и полiamфолитов на основе сополимеров N-винилсукининимида (ВСИ) и дивинилбензола (ДВБ).

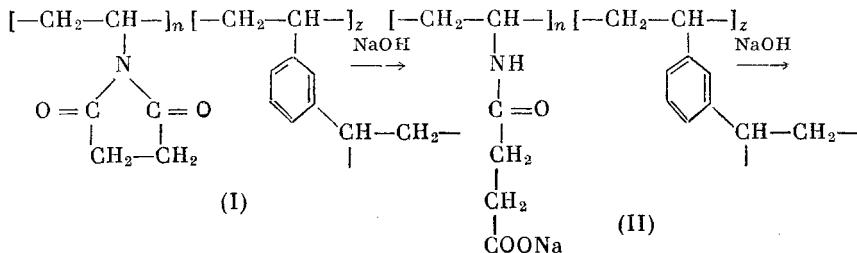
В литературе описана сополимеризация ВСИ с метилметакрилатом, стиролом и винилацетатом [1—4]; известна также сусpenзионная полимеризация ВСИ [4], однако не имеется никаких данных о сополимеризации ВСИ с дивинильными соединениями.

Впервые полученные нами сополимеры ВСИ и ДВБ представляли собой сусpenзионные продукты, содержащие до 10 мол. % ДВБ. С целью более легкого проведения ионогенерации готовили телосополимеры ВСИ и ДВБ в присутствии хлорсодержащих растворителей.

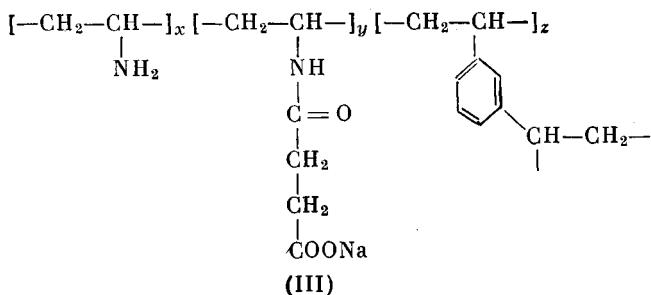
Одним из нас [5] было показано, что гидролиз полимера ВСИ при действии 5 %-ного водного раствора едкого натра, приводящий к раскрытию сукининимидного цикла, происходит легко и заканчивается при 60° за 30—60 мин. с образованием натриевой соли поли-N-винилсукининимидной кислоты (ПВСАК).

Аналогично протекает гидролиз спицовых сополимеров ВСИ и ДВБ (I) 5—40%-ными растворами едкого натра при температурах 40—80° и времени реакции до 3 час., достигая степени гидролиза, равной 86% (рис. 1, а).

При дальнейшем увеличении времени гидролиза наблюдается понижение скорости по мере увеличения степени превращения, и через 30 час. достигается максимальное раскрытие циклов (на 96%) и образование сополимера натриевой соли N-винилсукининимидной кислоты (ВСАК) и ДВБ (II). Происходящие процессы протекают по схеме:



\* 8-е сообщение из серии «Поливиниламин и его производные».



Экспериментальные данные показывают, что: а) скорость реакции на первой стадии начинает заметно уменьшаться через 80 мин.; б) реакция имеет второй порядок по едкому натру на первой стадии (до 48%-ного превращения) (рис. 1, б) и, следовательно, по скорости образования сополимеров натриевой соли ВСАК и ДВБ. Об этом свидетельствует линейная зависимость величины обратной степени гидролиза сополимера ВСИ — ДВБ от продолжительности реакции [6]; в) обменная емкость катионитов практически не изменяется с увеличением времени гидролиза

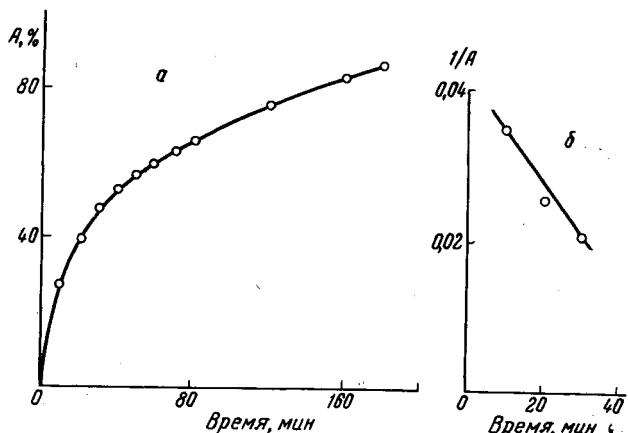


Рис. 1. Зависимость степени гидролиза ( $A$ ) сополимеров ВСИ и ДВБ (а) и ее обратной величины (б) от продолжительности реакции при  $40^\circ$  и концентрации едкого натра 5% (1,2266 моль/л)

до 10 час.; г) при повышении температуры от  $40$  до  $80^\circ$  скорость реакции увеличивается незначительно. Кислотная обменная емкость возрастает от 5,8 до 6,3 мг-экв/г, а теоретическая обменная емкость катионитов, содержащих 5,3 мол. % ДВБ, составляет 6,6 мг-экв/г; д) объемный коэффициент набухания ВСАК — ДВБ катионитов постепенно возрастает с увеличением продолжительности гидролиза (рис. 2); е) зависимость между весовым ( $K_G$ ) и объемным ( $K_V$ ) коэффициентами набухания полученных катионитов в воде носит линейный характер:  $K_V = 1,22 \cdot K_G$  (рис. 3).

Увеличение содержания ДВБ в сополимере от 3,2 до 10,5 мол. % приводит к уменьшению кислотной обменной емкости ионитов с 6,24 до 5,05 мг-экв/г. При гидролизе щитого бисерного сополимера ВСИ и ДВБ растворами щелочей любой концентрации наблюдается частичное нарушение формы гранул, что, по-видимому, вызывается наличием в нем нерастворимого гомополимера ВСИ, не удаляемого при экстракции хлороформом [7]. Этого не происходит при использовании гранул телосополимеров [2].

В результате воздействия 20%-ного раствора едкого натра при 60° в течение 0,5 и 5 час. на телосополимер (при номинальном содержании ДВБ 5,3 мол.%) получен катионит с обменной емкостью 6,2 мг-экв/г. Таким образом, полученные иониты обладают лишь кислотной обменной емкостью. Гидролиза амидной связи  $-\text{NH}-\text{CO}-$  до получения свободных аминогрупп в сополимере в описанных условиях не происходит. Однако известно, что из линейного полимера ВСИ небольшого молекулярного веса может быть получен поливиниламин с достаточно хорошим выходом [8].

При гидролизе телосополимеров ВСИ и ДВБ 40%-ным раствором едкого натра при 85° за 50 час. в токе очищенного азота удалось получить

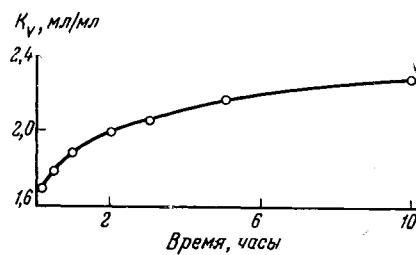


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость объемного коэффициента набухания ( $K_V$ ) катионитов ВСАК — ДВБ от продолжительности гидролиза при номинальном содержании ДВБ 5,3 мол.%

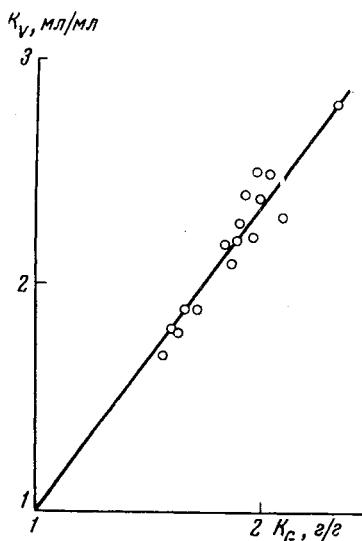


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость между объемным ( $K_V$ ) и весовым ( $K_G$ ) коэффициентами набухания катионитов ВСАК — ДВБ

полиамфолиты, обладающие достаточно высокой общей обменной емкостью и основной обменной емкостью. Из данных, приведенных в таблице, видно, что общая обменная емкость полиамфолитов возрастает с увеличением продолжительности гидролиза от 6,65 до 7,48 мг-экв/г, но особенно увеличивается основная обменная емкость с 0,31 до 2,46 мг-экв/г. Гидролиз амидной связи  $-\text{NH}-\text{CO}-$  до свободных аминогрупп (продукт (III)) происходит в основном через 10 час. от начала реакции. Объемный коэффициент набухания полиамфолитов также растет по мере увеличения общей обменной емкости.

#### Гидролиз телосополимеров ВСИ и ДВБ 40%-ным раствором едкого натра при 85° (Номинальное содержание ДВБ 5,3 мол. %)

Время гидролиза, часы	Объемный коэффициент набухания в воде, мл/мл	Общая обменная емкость, мг-экв/г	Основная обменная емкость, мг-экв/г	Кислотная обменная емкость, мг-экв/г	Значения величин			Элементарный анализ, %					
								вычислено			найдено		
					x	y	z	C	N	Cl	C	N	Cl
10	1,70	6,65	0,31	6,34	4,25	87,53	8,22	53,08	9,23	1,08	52,50	9,42	1,07
20	1,80	6,92	0,99	5,93	13,22	78,56	8,22	52,12	9,62	3,51	52,22	9,35	1,08
30	2,05	7,24	1,91	5,33	23,96	67,82	8,22	50,86	10,14	6,71	52,45	10,24	3,50
50	2,30	7,48	2,46	5,02	30,18	61,60	3,22	50,06	10,47	8,73	51,08	10,16	3,32
											51,50	10,50	6,74
											50,23	10,90	6,77
											50,60	11,27	8,72

Вычисление величин  $x$ ,  $y$  и  $z$  (см. таблицу) для каждого из 100 звеньев полиамфолита производили обобщенным методом [9, 10].

Полученные иониты могут быть комплексонами для тяжелых металлов благодаря наличию групп  $-COOH$ ,  $>NH$ ,  $-NH_2$  [11–13].

### Экспериментальная часть

Радикальную сополимеризацию мономеров в суспензии проводили обычным способом — в стеклянном реакторе, слабженном четырехлопастной мешалкой, обратным холодильником, термометром и вводом для загрузки компонентов. Температуру реакции  $80^\circ$  поддерживали с точностью  $\pm 0,5^\circ$ .

ВСИ, синтезированный по описанной методике [14], после двухкратной перекристаллизации из изопропилового спирта имел т. пл.  $48,5^\circ$  и чистоту 99,9%. ДВБ, анализированный по методике [15], содержал 60% ДВБ и 40% этилвинилбензола.

Полученные гранулы промывали горячей водой, подсушивали на воздухе, экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета в течение 24 час., сушили в вакууме при  $45–50^\circ$  (5 мм) до постоянного веса, подвергали ситовому анализу и затем использовали для синтеза ионитов.

Гидролиз сополимеров ВСИ и ДВБ водными растворами едкого натра осуществляли в четыреххлубусной колбе емкостью 50 мл, имеющей мешалку, обратный холодильник, термометр и ввод для азота. Температуру реакции поддерживали с точностью  $\pm 0,2^\circ$ . Раствор щелочи дозировали из бюретки на 50 мл. Во всех случаях 3 г сополимера помещали в колбу, добавляли 30 мл раствора щелочи (независимо от концентрации), содержащее колбы продували азотом и нагревали при постоянном перемешивании и пропускании азота. Через определенное время содержащие колбы быстро разбавляли водой, переносили на стеклянный пористый фильтр № 2 и отмывали от избытка щелочи до нейтральной реакции. Промывные воды собирали в мерную колбу и анализировали титрованием 0,1 н. HCl в присутствии смешанного индикатора [16] полумикрометодом. Полученные иониты из натриевой формы переводили в Н-форму и определяли обменную емкость статическим методом [17] и коэффициенты набухания в воде и этиловом спирте. Полиамфолиты анализировали в Cl-форме [17]. Количество аминогрупп определяли по содержанию Cl-иона. Анализ растворов при определении общей обменной емкости проводили 0,1 н. раствором HCl потенциометрически, анализ на Cl-ионы после подкисления проб до кислой реакции осуществляли 0,1 н. раствором нитрата серебра также потенциометрически с добавкой нитрата бария.

### Выводы

1. Получены катиониты с кислотной обменной емкостью 5,8–6,4 мг-экв/г и полиамфолиты с общей обменной емкостью 6,65–7,48 мг-экв/г и основной обменной емкостью до 2,46 мг-экв/г гидролизом растворами едкого натра сополимеров и телосополимеров N-винилсукцинимида и дивинилбензола.

2. Установлено, что раскрытие цикла N-винилсукцинимида в спиртом сополимере по первой имидной связи имеет второй порядок и практически заканчивается за 3 часа при  $40^\circ$  под действием 5%-ного раствора щелочи. Концентрация раствора едкого натра и температура реакции мало влияют на скорость гидролиза сополимеров.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
28 VI 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков и др., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1627, 1631, 1818.
2. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Н. В. Даниэль, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1330.
3. J. Furukawa, T. Tsuruta, N. Yamamoto, H. Fukutani, J. Polymer Sci., 37, 215, 1959; J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 60, 353, 1957.
4. P. C. Schlimbom, Beitrag zur Polymerisation der N-Vinylsuccinimids, Diss. Dokt. techn. Wiss., Eidgenoss. Techn. Hochschule, Zürich, 1960; РЖХим. 15P48, 1961.
5. А. Ф. Николаев, Н. В. Даниэль, А. М. Торопцева, И. Варга, Н. В. Иванова, Высокомолек. соед., 6, 292, 1964.
6. С. Бенсон, Основы химической кинетики, Изд. Мир, 1964, стр. 23.
7. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, И. Г. Красносельская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1627.

8. С. С. Скороходов, А. А. Ваншнейдт, Высокомолек. соед., 2, 1405, 1960.
9. I. Scondac, M. Dima, Studii si cercetări stînt, Jasi, 13, 205, 217, 1962.
10. И. Скондак, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., 7, 101, 1965.
11. С. Е. Бресслер, Успехи химии, 29, 993, 1960.
12. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Заводск. лаб., 9, 1042, 1957; Е. Б. Тростянская, Г. З. Недедова, Высокомолек. соед., 5, 49, 1963.
13. М. С. Хлудова, Л. Н. Акимова, Вестн. Моск. ун-та, 2, 91, 1965.
14. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1233.
15. Г. Клайн, Аналитическая химия полимеров, т. 1, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 403.
16. В. М. Сусленикова, Е. К. Киселева, Руководство по приготовлению титрованных растворов, Изд. Химия, 1964 г., стр. 81, 135.
17. Г. Клайн, Аналитическая химия полимеров, т. 1, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 487.

---

CATIONITES AND POLYAMPHOLITES BASED ON COPOLYMERS  
OF N-VINYLSUCCINIMIDE AND DIVINYLBENZENE

*A. F. Nikolaev, S. G. Bondarenko*

**S u m m a r y**

At the first time it were obtained kationites with exchange capacity of 5,8  $\div$  6,4 mg-equiv./g. and polyampholites with total exchange capacity 6,65  $\div$  7,48 mg-equiv./g. based on copolymers and telomers of N-vinylsuccinimide and divinylbenzene (divinylbenzene content 5,3 mol.%) by means of hydrolysis with aqueous sodium alkali at temperatures 40  $\div$  85°C and alkali concentration 5  $\div$  40%. The hydrolysis is the second order reaction.