

УДК 541.64:678.745

**О ВЛИЯНИИ ИОНА ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА НА СКОРОСТЬ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СВОЙСТВА СОЛЕЙ  
N-ВИНИЛАМИДОЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ**

*A. Ф. Николаев, С. Г. Бондаренко*

Исследованию кинетики полимеризации ионизируемых соединений в зависимости от их строения в настоящее время уделяется значительное внимание. Одним из перспективных методов получения растворимых карбоксилсодержащих полиэлектролитов является реакция полимеризации непредельных кислот и их солей. Наиболее подробно исследована полимеризация лишь солей акриловой и метакриловой кислот [1—7].

Настоящее исследование посвящено изучению полимеризации солей N-виниламидоянтарной кислоты (ВАЯК) и щелочных металлов в воде и метиловом спирте при 40—70° в атмосфере очищенного аргона.

**Экспериментальная часть**

**Исходные вещества.** Соли ВАЯК получали гидролизом N-винилсукицинимида под действием щелочей в безводной спиртовой среде [8] по описанной нами методике.

Перекись водорода использовали марки «медицинская». Перед употреблением ее анализировали перманганатометрическим методом.

Динитрил  $\alpha,\alpha'$ -азодизомасляной кислоты (ДАК) очищали трехкратной перекристаллизацией из безводного метилового спирта и сушили при 20°/5 мм; т. пл. 103,5°.

Метиловый спирт и другие растворители использовали марки х.ч., перед употреблением их сушили и дважды перегоняли; константы соответствовали литературным. Вода — бидистиллят.

Аргон очищали от содержащегося кислорода пропусканием над активной медью при 170—200° и сушили хлористым кальцием, активированной окисью алюминия и цеолитами марки 4 А.

**Методика полимеризации.** Полимеризацию солей ВАЯК проводили в стеклянных ампулах емкостью 15 мл. Определенные количества водных растворов мономеров и инициатора заливали в ампулы через широкий отвод из микробюrette (цена деления 0,01 мл). Охлажденные смесью сухого льда и ацетона ампулы запаивали: сначала широкий отвод, а затем узкий, после тщательного удаления следов кислорода по известной технике (охлаждение — вакуумирование — насыщение аргоном). Ампулы погружали в терmostat, в котором поддерживали температуру с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Выход полимера находили по остаточному мономеру, определяемому методом некомпенсационного потенциометрического титрования. Кинетические зависимости снимали лишь на линейном участке кривых полимеризации. Рис. 1, а свидетельствует об удовлетворительной воспроизводимости опытов.

Из водных растворов, содержащих непрореагировавший мономер, полимеры выделяли вылизанием в ацетон, а затем переосаждали из метилового спирта в охлажденный до  $-5-10^\circ$  этиловый спирт.

Вискозиметрические измерения проводили с помощью модифицированного вискозиметра разведения типа Уббелоде со временем истечения воды 138,2 сек. При измерении вязкости растворов в метиловом спирте применяли вискозиметр разведения для летучих растворителей со временем истечения чистого метанола 162,1 сек.

**Получение поли-N-виниламидоянтарной кислоты (ПВАЯК) из ее солей.** С помощью катионита марки Wofatit KPS-200 перевод солей ПВАЯК в поликислоту осуществляли пропусканием 1%-ного водного раствора соответствующей соли ПВАЯК,

а затем дистиллированной воды до полного удаления выделяющейся поликислоты из колонки (контроль по pH). Полученный разбавленный раствор ПВАЯК концентрировали отгонкой воды до получения вязкой жидкости, которую осаждали в сухой ацетоне. ПВАЯК выпадала в виде белого осадка, который сушили при 20°/5 мм над  $P_2O_5$  до постоянного веса.

Методом высоковольтного электродиализа из соответствующих солей получали ПВАЯК, подвергая диялизу реакционные смеси (после полимеризации до желаемой конверсии). Электродиализ проводили в трехкамерном диализаторе. Контроль за процессом осуществляли анализом растворов в катодном и анодном пространствах. Анализ катодного раствора на присутствие щелочи проводили по pH и титрованием 0,01 н HCl, а анодного — на остаточный мономер.

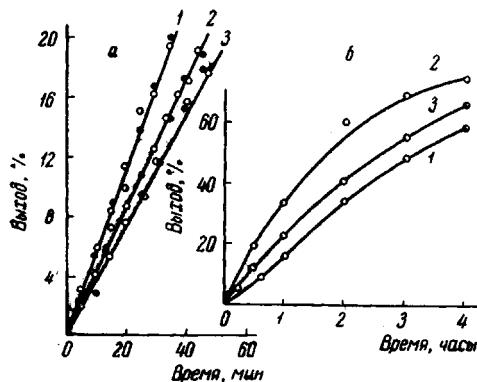


Рис. 1. Зависимость выхода полимеров Li-(1), Na-(2) и K-солей (3) ВАЯК от продолжительности полимеризации в метиловом спирте при 65° (а) и в воде при 50° (б). Концентрации солей 0,2 (а) и 0,5 (б) моль/л; [ДАК] =  $1,879 \cdot 10^{-3}$  моль/л (а);  $[H_2O_2]$  =  $4,544 \cdot 10^{-2}$  моль/л; а — светлые и темные точки — результаты параллельных опытов

ре аргона, в присутствии инициаторов образуются полимеры Li-, Na- и K-солей ВАЯК.

При полимеризации солей ВАЯК в воде процесс остается гомогенным при любой конверсии вследствие растворимости в ней как мономеров, так и полимеров. По скорости образования полимера соли ВАЯК (в присутствии перекиси водорода) можно расположить в ряд (рис. 1, б)  $Cs > Rb > Na > K > Li$ .

Установлено [9], что скорость реакции полимеризации K-соли ВАЯК выражается уравнением

$$v = k[I]^{0,7}[M]^2,$$

где  $v$  — скорость полимеризации;  $[I]$  и  $[M]$  — концентрации инициатора и мономера.

При полимеризации солей ВАЯК в метиловом спирте при 60—70° происходит выделение полимерных Li- и Na-солей из жидкой фазы. При охлаждении реакционной смеси наблюдается их постепенное растворение, как это наблюдается в случае поливинилметилового эфира и метилцеллюлозы.

По скорости полимеризации в метиловом спирте соли ВАЯК располагаются в следующий ряд:  $Li > Na > K$ . Начальная скорость их реакции полимеризации описывается уравнением (рис. 2):

$$v = k[I]^{0,5}[M]^2,$$

а зависимость ее от температуры видна из табл. 1.

Линейная зависимость скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации инициатора в случае ДАК является обычной для многих винильных соединений и свидетельствует в пользу бимолекулярного обрыва цепей. Аналогичная зависимость наблюдалась при полимеризации метакрилата натрия [4].

## Обсуждение результатов

**Закономерности полимеризации солей ВАЯК в воде и метиловом спирте.** Вода и метиловый спирт влияют на степень ионизации солей непредельных кислот, а ионизация, как уже известно, заметно изменяет активность таких мономеров в реакциях полимеризации и сополимеризации.

Предварительными опытами было установлено, что Li-, Na- и K-соли ВАЯК (за исключением Rb- и Cs-солей) в отсутствие инициаторов не полимеризуются в водном и метанольном растворах до 80°, но при 50° в атмосфере

радикального типа ( $H_2O_2$ , ДАК),

При полимеризации солей ВАЯК в воде процесс остается гомогенным при любой конверсии вследствие растворимости в ней как мономеров, так и полимеров. По скорости образования полимера соли ВАЯК (в присутствии перекиси водорода) можно расположить в ряд (рис. 1, б)  $Cs > Rb > Na > K > Li$ .

Установлено [9], что скорость реакции полимеризации K-соли ВАЯК выражается уравнением

$$v = k[I]^{0,7}[M]^2,$$

где  $v$  — скорость полимеризации;  $[I]$  и  $[M]$  — концентрации инициатора и мономера.

При полимеризации солей ВАЯК в метиловом спирте при 60—70° происходит выделение полимерных Li- и Na-солей из жидкой фазы. При охлаждении реакционной смеси наблюдается их постепенное растворение, как это наблюдается в случае поливинилметилового эфира и метилцеллюлозы.

По скорости полимеризации в метиловом спирте соли ВАЯК располагаются в следующий ряд:  $Li > Na > K$ . Начальная скорость их реакции полимеризации описывается уравнением (рис. 2):

$$v = k[I]^{0,5}[M]^2,$$

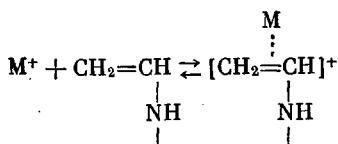
а зависимость ее от температуры видна из табл. 1.

Линейная зависимость скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации инициатора в случае ДАК является обычной для многих винильных соединений и свидетельствует в пользу бимолекулярного обрыва цепей. Аналогичная зависимость наблюдалась при полимеризации метакрилата натрия [4].

Полученные данные о полимеризации солей ВАЯК в воде и метиловом спирте можно объяснить с позиций ионизации молекул и поляризации двойной связи.

Соли ВАЯК, как и другие водорастворимые соли щелочных металлов, полностью ионизированы в водном растворе, и все образовавшиеся свободные ионы (катион и анион) гидратированы. Степень их гидратации уменьшается в ряду от  $\text{Li}^+$  до  $\text{Cs}^+$ , а связь катионов с карбоксилатным анионом ВАЯК ослабляется в обратном ряду.

Катионы первой группы периодической системы в водных растворах образуют с большими скоростями (более чем  $10^7 \text{ сек}^{-1}$ ) комплексы со многими лигандами [10], видимо, и с винильной группой, обладающей повышенной электронной плотностью, по схеме:



Прочность комплекса в водном растворе возрастает в ряду  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ . Поэтому скорость полимеризации должна возрастать в ряду от  $\text{Li}$  к  $\text{Cs}$ , что и наблюдалось нами. Лишь ион калия из-за отрицательной гидратации [11] оказывает меньшее влияние на процесс, чем ион натрия.

В случае менее ионизированных солей, как это происходит в метаноле [12], образуются ионные пары, разделенные молекулами растворителя. Количество молекул растворителя, присоединенных к катиону, зависит от его сольватирующей способности и температуры. В ряду от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$  сольватирующая способность катионов уменьшается. Влияние ионов металлов на винильную группу уменьшено или отсутствует совсем, так как катионы более сильно связаны с анионом в среде метилового спирта, чем в воде. Такое объяснение кажется самым вероятным для описываемого случая.

Теоретически самоиницирование полимеризации  $\text{Rb}$ - и  $\text{Cs}$ -солей ВАЯК в воде может происходить как по ионному, так и по радикальному механизму, если образующиеся комплексы содержат радикал-ионы.

Таблица 1

Общая энергия активации полимеризации ( $E$ ), величина  $E_p - 0,5E_0$  и предэкспоненциальный множитель ( $A$ ) солей ВАЯК в присутствии ДАК в метиловом спирте

Соли ВАЯК и металлов	$E, \text{ ккал/моль}$	$E_p - 0,5E_0, \text{ ккал/моль}$	$A, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
Li	25,2	9,7	$2,46 \cdot 10^{14}$
Na	23,0	7,5	$5,00 \cdot 10^{12}$
K	19,9	4,4	$6,20 \cdot 10^{10}$

ПВАЯК являются белыми порошкообразными в воде и метиловом спирте. Вискозиметрическими исследованиями установлено, что в указанных растворителях они проявляют свойства полизелектролитов. Характеристическая вязкость растворов солей ПВАЯК в метиловом спирте имеет меньшие значения, чем в воде, что связано со

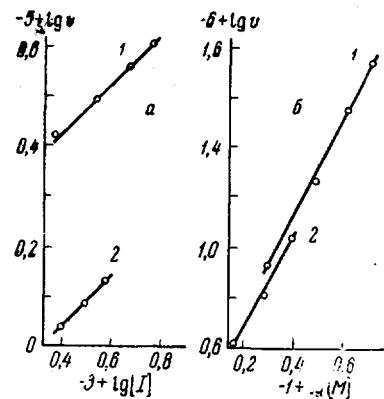


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости полимеризации  $\text{K}$ - и  $\text{Na}$ -солей ВАЯК в метиловом спирте при  $60^\circ$  от логарифма концентрации инициатора (a) и мономера (b): 1 —  $\text{K}$ -соль; 2 —  $\text{Na}$ -соль

Но тот факт, что полимеризация указанных солей происходит в водной среде и что наблюдается незначительное торможение процесса ингибиторами радикальной полимеризации, требует длительного и всестороннего изучения.

**Физико-химические свойства солей поли-N-виниламиноянтарной кислоты.** Соли

веществами, растворимыми в воде и метиловом спирте, являются белыми порошкообразными. В воде и метиловом спирте они проявляют свойства полизелектролитов. Характеристическая вязкость растворов солей ПВАЯК в метиловом спирте имеет меньшие значения, чем в воде, что связано со

значительным подавлением ионизации солевых групп в метиловом спирте.

Молекулярный вес солей ПВАЯК был определен по величине характеристической вязкости растворов ПВАЯК [13] по формуле

$$[\eta] = 0,09 \cdot 10^{-2} M^{0,5},$$

где  $[\eta]$  — вязкость раствора ПВАЯК в 0,2 н HCl, дл/г.

По величине молекулярного веса полученные при полимеризации в воде соли ПВАЯК можно расположить в ряд: Li  $\gg$  Na  $\gg$  K. При полимеризации солей ВАЯК в сухом метиловом спирте полученные полимеры

Таблица 2  
Вискозиметрические исследования растворов К-соли ПВАЯК в воде и метиловом спирте

$\frac{1}{[\eta]} \cdot 10^2$ $\frac{A}{B} \cdot 10^2$	$A = [\eta]$ $\text{мл/г}$	$\text{tg } \beta =$ $= \frac{B}{A} \cdot 10$	$B, \text{ мл/г}$	Растворитель	Условия полимеризации К-соли ВАЯК					
					[M], моль/л	[I], моль/л	температура, °C	время, часы	выход, %	растворитель
2,20	45,45	2,42	10,96	Вода	0,613	$3,27 \cdot 10^{-2}$	50	4,0	21,5	Вода
5,73	17,45	1,03	1,79	Метиловый спирт	0,613	$3,27 \cdot 10^{-2}$	50	4,0	21,5	»
0,62	161,30	1,24	20,10	Вода	3,670	$2,31 \cdot 10^{-1}$	50	10,0	80,3	»
3,16	31,65	0,60	1,90	Метиловый спирт	3,670	$2,31 \cdot 10^{-1}$	50	10,0	80,3	»
1,13	88,50	0,86	7,60	То же	0,200	$1,879 \cdot 10^{-3}$	65	6,0	100	Метиловый спирт

Приложение. A и B — коэффициенты в уравнении Фуосса — Штрауса; A — мера эффективного объема максимально ионизированной молекулы; B — взаимодействие между полионом и противоионом.

имеют близкие значения молекулярных весов ( $\sim 20\,000$ ), если полимеризацию проводить при концентрациях мономера 0,200 и инициатора  $1,88 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Полученные данные о величинах молекулярного веса солей ПВАЯК в зависимости от катиона металла и от условий полимеризации в водном растворе можно объяснить эффектом положительной или отрицательной гидратации [11]. При полимеризации солей ВАЯК в сухом метиловом спирте ионизация их значительно подавлена и, следовательно, различия в величинах констант ионизации для растущих радикалов в зависимости от иона металла соли, по-видимому, малы. Это обуславливает отсутствие заметных различий в величинах молекулярного веса. Недавно было показано [14, 15], что уравнение Фуосса — Штрауса приложимо и к неводным полизелектролитным системам сополимеров кислотного и основного характера. Исследования показали, что уравнение Фуосса — Штрауса справедливо для растворов солей ПВАЯК в воде и метиловом спирте. Данные о вискозиметрическом исследовании растворов К-соли ПВАЯК обобщены в табл. 2.

Величина B резко уменьшается с изменением диэлектрической постоянной среды ( $\epsilon = 80,4$  для воды и 31,2 для метанола) и растет с увеличением молекулярного веса К-соли ПВАЯК, независимо от растворителя, в котором производили измерение вязкости.

### Выводы

1. Исследована полимеризация Li-, Na- и K-солей N-виниламидинкарбоновой кислоты в воде при  $50^\circ$  в присутствии перекиси водорода и в метиловом спирте при  $60$ — $70^\circ$  в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

2. Показано, что скорость полимеризации в метиловом спирте подчиняется уравнению:  $v = k[I]^{0.5}[M]^2$ . Эффективные величины энергии активации этой реакции убывают в ряду от Li- к K-соли N-виниламидоянтарной кислоты.

3. Установлено, что Li-, Na-, K-, Rb- и Cs-соли поли-N-виниламидоянтарной кислоты проявляют свойства полyeлектролитов в воде и сухом метиловом спирте. Молекулярный вес полученных полимеров существенно зависит от условий их получения и катиона металла, образующего мономерную соль.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета  
Калининский политехнический институт

Поступила в редакцию  
31 III 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Katchalsky, G. Blaueг, Trans. Faraday Soc., 47, 1360, 1951.
2. Т. М. Гриценко, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 30, 1328, 1956.
3. S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 11, 380, 1953.
4. G. Blaueг, J. Polymer Sci., 11, 183, 1953; Trans. Faraday Soc., 56, 606, 1960.
5. S. Suzuki, H. Ito, S. Shimizu, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 57, 658, 1954; 58, 194, 1955; 59, 717, 1956.
6. F. A. Bovey, J. Polymer Sci., A1, 843, 1963.
7. Канад. пат. 507904, 1954; РЖХим, 1955, 56828; Пат. ФРГ 932700, 1955; РЖХим, 1956, 63191.
8. А. Ф. Николаев, С. Г. Бондаренко, Ж. общ. химии, 35, 117, 1965.
9. А. Ф. Николаев, С. Г. Бондаренко, Высокомолек. соед., 7, 1822, 1965.
10. К. Лэнфорд, Г. Грей, Процессы замещения лигандов, изд-во «Мир», 1969, стр. 149.
11. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, 1957, стр. 85, 116.
12. L. G. Sillen, A. E. Martell, Stability Constants of Metal-ion Complexes, London, 1964.
13. А. Ф. Николаев, Н. В. Даниэль, А. М. Торопцева, И. Варга, Н. В. Иванова, Высокомолек. соед., 6, 292, 1964.
14. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, Л. А. Зальцгендлер, Высокомолек. соед., 7, 2077, 1965.
15. С. М. Коcherгин, В. П. Барабанов, И. Г. Федорова, Высокомолек. соед., 8, 916, 1966.

#### EFFECT OF ALKALI METAL ION ON POLYMERIZATION RATE AND BEHAVIOR OF SALTS OF N-VINYLMIDESUCCINIC ACID

A. F. Nikolaev, S. G. Bondarenko

##### Summary

Polymerization of Li-, Na- and K-salts of N-vinylamidosuccinic acid (VASA) in aqueous and methanol solution initiated with hydrogen peroxide and *aso-bis*-isobutyronitrile has been studied. In aqueous solution in presence of  $H_2O_2$  the maximum rate is observed for the Na-salts, the highest molecular weight for the Li-salt. The polymerization rate in methanol is obeyed to equation  $v = k[I]^{0.5}[M]^2$ . The cation of the salt considerably effect the kinetics of polymerization and the polymer behavior. The polymerization activation energy is decreased from Li- to K-salt. The polymeric salts are easily soluble in water and in methanol and are polyelectrolytes.