

УДК 541.64:678.745

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ  
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ВИНЛАМИНА

Р. И. Груз, Т. Ю. Верхоглядова, Е. Ф. Панарин,  
С. Н. Ушаков

Сополимеры N-винилпирролидона (ВП) и виниламина (ВА) в литературе не описаны и, как известно, не могут быть получены непосредственной сополимеризацией исходных мономеров из-за отсутствия виниламина.

Имеются данные о синтезе поливиниламина различными способами, из которых наиболее пригодными являются гидролиз поли-N-виниламидов сильными основаниями [1], сольволиз поли-N-винилкарбамитов [2, 3] и гидразиолиз полимеров N-винилфталимида [4] и его сополимеров с винилацетатом [5]. В данном сообщении описано получение и свойства сополимеров ВП и ВА, синтезированных из сополимеров ВП и N-винилфталимида (ВФИ) [6].

Результаты и их обсуждение

При выборе реагентов для превращения ВФИ-групп в виниламинные учитывали возможность их взаимодействия с соседними звеньями ВП. Полимеры ВП обладают достаточно высокой химической стойкостью и гидролизуются [7] после длительного нагревания при 70—100° лишь при высоких или низких значениях рН.

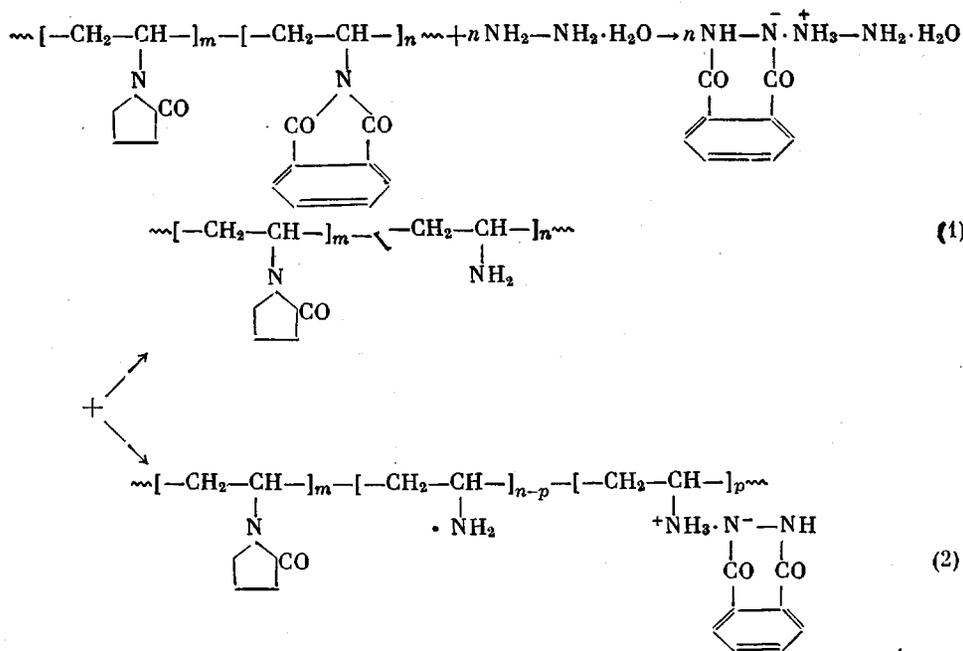
Результаты исследования влияния различных факторов на процесс взаимодействия гидразингидрата с сополимерами ВП — ВФИ показали, что после длительного хранения смесей при 20—25° или нагревании до 80—100° в отсутствие или присутствии растворителей образуются соответствующие сополимеры ВП — ВА без каких-либо изменений в структуре лактамных звеньев ВП.

Полимераналогичные превращения сополимеров ВП — ВФИ в ВП — ВА сопровождаются образованием побочного белого кристаллического продукта, который по свойствам и анализу (элементарному и титрованием) идентифицирован как гидразиновая соль гидразида фталевой кислоты (ГС-ГФК).

В тщательно очищенном и высушенном при 20° продукте найдено, %: С 50,00; Н 5,6; N 28,63.  $C_8H_{10}O_2N_4$ . Вычислено, %: С 49,48; Н 5,15; 28,86.

После сушки без вакуума в составе ГС-ГФК содержится 1 моль воды, сохраняется хорошая растворимость соли в воде, но она менее растворима в спирте, пиридине, гидразингидрате, диметилформамиде. ГС-ГФК взаимодействует с соляной кислотой (титрованием связывается 99%) с выделением эквивалентного количества водонерастворимого белого кристаллического вещества, которое по свойствам и анализу соответствует гидразиду фталевой кислоты. Найдено, %: С 59,98; Н 4,09; N 17,75.  $C_8H_6O_2N_6$ . Вычислено, %: С 59,29; Н 3,70; 17,28.

Нагревание ГС-ГФК при 60—70° в вакууме также приводит к его превращению в гидразид фталевой кислоты с улетучиванием гидразингидрата (что контролировали по убыли в весе, потере растворимости и изменению рН). Аналогичное частичное расщепление фталгидразиддиаммония наблюдали в [8] при его кипячении с водой. Таким образом, ГС-ГФК является продуктом взаимодействия, образующимся при гидразиолизе по следующей схеме:



Основная трудность заключалась в поисках условий освобождения сополимеров ВП — ВА от ГС-ГФК. По разработанному методу их отделяли в виде растворов в хлороформе, в котором ГС-ГФК нерастворима и отфильтровывается в количестве 95% в соответствии с эквивалентным содержанием ВФИ-звеньев в исходных ВП — ВФИ, а из осажденных в нерастворитель фильтратов сополимеры ВП — ВА были выведены с выходом 80%. Метод оказался пригодным лишь для низкомолекулярных сополимеров, содержащих до 35 мол. % ВА. С возрастанием вязкости и увеличением количества звеньев ВА при их частичном блокировании ГФК (схема (2)), сополимеры теряют растворимость в хлороформе.

В опытах гидразинолиза сополимеров разного молекулярного веса, содержащих от 30 до 50 мол. % ВФИ, установлена возможность использования безводного спирта вместо хлороформа. Однако ГС-ГФК отфильтровывается лишь в количестве 70%. Другая часть остается в сополимерах ВП — ВА в виде примесей (вследствие частичной растворимости в спирте), которые обнаруживаются по выделяемому гидразиду фталевой кислоты при нейтрализации соляной кислотой.

Способ полного освобождения сополимеров ВП — ВА от примесей ГС-ГФК и фталгидразидных звеньев включает анионный обмен (благодаря способности вытесняемого гидразида фталевой кислоты присоединяться к смоле) с последующим осаждением концентрированных элюатов в нерастворитель. С целью более тщательного отделения сополимеров от гидразингидрата анионный обмен сочетали с катионным.

ВП — ВА высокого молекулярного веса со значительным содержанием звеньев ВА получены из соответствующих сополимеров ВП с хлоргидратами ВА (ВП — ВА · HCl) методом анионного обмена. Этим путем, так же как и впервые использованным способом высоковольтного электролиза, ВП — ВА · HCl полностью освобождаются от HCl.

В данном случае в процессе концентрирования элюатов ВП — ВА в вакууме наблюдалось частичное гелеобразование вследствие структурирования. Лиофильной сушкой элюатов удалось исключить это явление, однако сополимеры отличались трудной растворимостью в воде и спирте при обычных условиях, что, по-видимому, обусловлено потерей гидратационной воды и образованием водородных связей.

Гидразинолиз в присутствии растворителей позволяет значительно понизить количество гидразингидрата. В качестве растворителей применяли этиловый спирт, пиридин и диметилформамид в количестве 1:1. Наиболее приемлемым является спирт, обеспечивающий гомогенность образующихся реакционных смесей различного состава. Пиридин и диметилформамид пригодны для сополимеров, содержащих до 30 мол. % ВФИ.

Изучением влияния соотношения компонентов найдено, что величина избыточного количества гидразингидрата зависит от содержания ВФИ в сополимере. Так, при содержании 10 мол. % ВФИ реакция достаточно пол-

но протекает даже при теоретически необходимом количестве гидразингидрата (2 моля на моль ВФИ) и возрастает до 8 и более молей с увеличением количества ВФИ-групп.

Оптимальные условия получения сополимеров ВП — ВА с малым содержанием ВА-групп устанавливали исследованием кинетики гидразинолиза сополимера ВП — ВФИ блочного типа (12,8 мол. % ВФИ) 10-кратным от теории избытком гидразингидрата при 50—80°. Найдено, что с возрастанием температуры реакции от 50 до 80° константа скорости реакции ( $k \cdot 10^{-3}$ ) соответственно возрастает от 2,9 до 28,4. При 80° достигается максимальное превращение звеньев ВФИ в ВА после 90 мин. нагревания. Гидразинолиз подчиняется уравнению Аррениуса: наблюдается прямая линейная зависимость  $\lg[\text{ВФИ}]$  от времени  $\ln k$  от обратной температуры (рис. 1). Из наклона прямой на рис. 1, б рассчитана энергия активации процесса, равная 16,9 ккал/моль.

Таким образом, при избытке гидразингидрата гидразинолиз сополимеров ВП — ВФИ может быть описан уравнением первого порядка [9] по ВФИ. Данные сополимеры весьма однородны по составу; в пяти фракциях, полученных методом дробного осаждения одного из образцов, содержание ВА-групп составляет 23,4—25 мол. %, но они заметно отличаются по величине характеристической вязкости, изменяющейся от 0,96 до 0,5 ( $[\eta]$  исходного сополимера (0,85)). Синтезированы сополимеры ВП — ВА разного молекулярного веса с содержанием ВА от 5 до 30 мол. %, состав которых близко совпадает с введенным в реакцию блочной сополимеризации ВФИ в случае полной конверсии, и высокомолекулярные (из ВП — ВФИ, полученных сополимеризацией

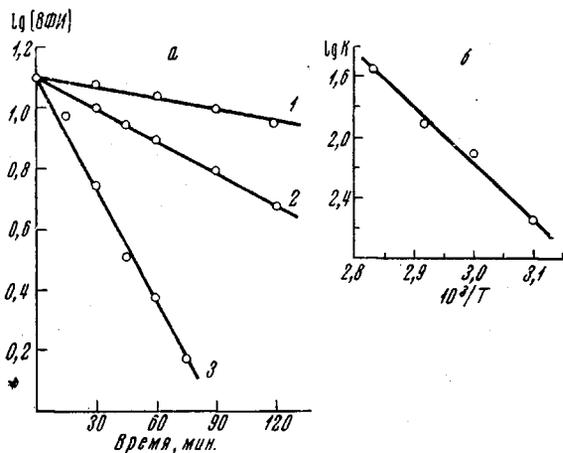


Рис. 1. Зависимость логарифма концентрации звеньев ВФИ (мол. %) в сополимерах ВП — ВФИ от времени гидразинолиза (а) и логарифма константы скорости реакции от обратной температуры (б); а: 1 — 50, 2 — 60, 3 — 80°

#### Характеристическая вязкость растворов сополимеров ВП — ВА и значения констант в уравнении Фуосса

Образец, №	ВА, мол. %	ВП — ВФИ		ВП — ВА					
		этиловый спирт		хлороформ	0,5 н. NaCl	вода			
						$1/[\eta] \cdot 10^2$	$A = [\eta]$	$B/A \cdot 10$	$B$
196	12,99	0,54	аномальная	—	0,42	24 40*	4,16 2,50*	8,19 8,20*	3,41 2,05*
197	11,87	0,45	0,43	—	—	136	0,73	8,14	0,598
198	12,00	0,21	0,23	—	—	337	0,29	11,9	0,346
195	11,00	0,11	0,06	0,05	—	312	0,32	10,9	0,350
104	29,24	—	—	—	—	142	0,70	2,32	1,566
112 <sub>3</sub>	47,80	—	—	0,75**	0,45	—	4,00	8,25	20,635

\* В спирте. \*\* При 20°.

в растворе) с содержанием звеньев ВА до 70 мол.%. Показана идентичность состава сополимеров, выделенных как непосредственным отделением ГС-ГФК безводным спиртом с последующей хроматографией (образец № 112 содержит 46 мол.% ВА), так и из соответствующих сополимеров ВП и хлоргидратов ВА (образец № 112 ВА — 47,55 мол.%).

Сополимеры ВП — ВА в зависимости от молекулярного веса представляют собой белые порошкообразные или волокнистые вещества, растворимые в воде, спиртах, водно-ацетоновых смесях (1:1) (при содержании ВА > 50 мол.% и высоком молекулярном весе при нагревании) и уксусной кислоте.

Низкомолекулярные продукты с содержанием ВА до 30 мол.% и высокомолекулярные (ВА до 15 мол.%) также растворимы в хлороформе, метилхлориде, диметилформамиде. Все сополимеры нерастворимы в диэтиловом и петролейном эфирах, тетрагидрофуране, диоксане.

В ИК-спектре поглощения сополимеров в хлороформе (10 мол.% ВА) и в пленке (67,8 мол.% ВА) обнаружены полосы поглощения, характерные для групп  $-\text{NH}_2$  (790, 3360  $\text{см}^{-1}$ ),  $\text{CO}$  (1650, 1695  $\text{см}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2$  (1430, 2990  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{C}-\text{C}$  (790, 935  $\text{см}^{-1}$ ).

Сополимеры обладают основными свойствами. рН их 0,08—0,1%-ных водных растворов равны 9—11, т. е. близки к величине рН поливиниламина [10] и соответствующим слабым основаниям [11].

Характерные кривые потенциометрического титрования получены в неводных средах (рис. 2).

Исследованием вязкости растворов сополимеров ВП — ВА в зависимости от молекулярного веса, состава и природы растворителя установлено, что в

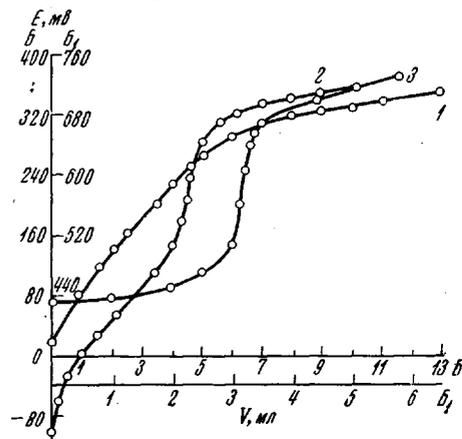


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования сополимеров ВП — ВА 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  в этиловом спирте ( $B_1$ ) и 0,1 н. раствором  $\text{HClO}_4$  в ледяной уксусной кислоте ( $B_1$ )

Содержание звеньев ВА, мол.%: 1, 3 — 65,35; 2 — 44,85; среда титрования: 1 — смесь воды и спирта (1:2,5), 2 — ледяная уксусная кислота, 3 — спирт

воде они проявляют обычное для полиэлектролитов возрастание вязкости с разбавлением [12, 13]. Так же, как и в случае сополимеров ВП с кротоновой кислотой [14], и для данных сополимеров наиболее сильное возрастание величины  $\eta_{уд}/c$  с понижением концентрации наблюдается у высокомолекулярных образцов (рис. 3). Аномальное поведение сохраняется и в растворах в спирте, тогда как в последних для низкомолекулярных достигается полное подавление ионизации, что выражается в известной прямой зависимости, проявляющейся также и в растворах в хлороформе.

Увеличение содержания ВА-групп с 13 до 29,5 мол.% у низкомолекулярных или до 47,8 мол.% при большем молекулярном весе также приводит к усилению возрастания вязкости растворов с разбавлением.

Как и следовало ожидать, в 0,5 н. растворах хлористого натрия аномального поведения не наблюдается.

Для обработки данных вискозиметрического исследования водных и спиртовых растворов сополимеров ВП — ВА может быть использовано уравнение Фуосса [12]  $\eta_{уд}/c = A / (1 + B\sqrt{c})$ .

Из рис. 3, б видно, что величина  $c / \eta_{уд}$  пропорциональна  $\sqrt{c}$ .

Найденная константа  $A$ , являющаяся мерой эффективного объема макромолекул и равная предельной величине  $\eta_{уд}/c$  (таблица), возрастает с увеличением как молекулярного веса, так и содержания ВА-групп в сополимерах.

Характеристическая вязкость спиртовых растворов ниже, чем водных, вследствие частичного подавления ионизации.

Константа  $B$ , определяющая силу электростатического взаимодействия между полиионом и противоионом, существенно зависит от природы растворителя, понижаясь с изменением диэлектрической постоянной среды и молекулярного веса.

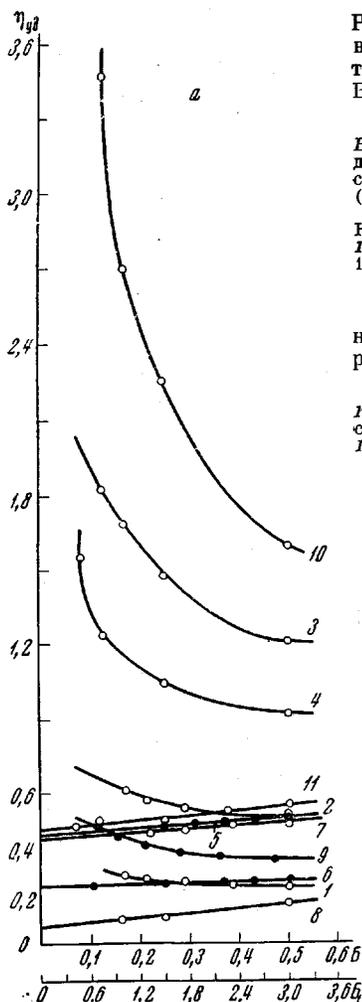


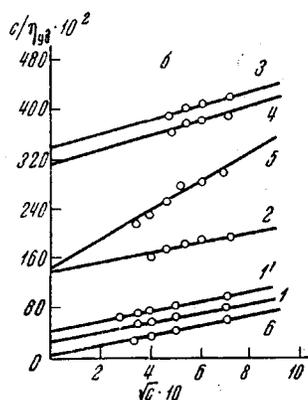
Рис. 3. *a* — Зависимость вязкости при 25° от концентрации сополимеров ВП — ВА разного молекулярного веса и состава

*Б* — 0,5%-ные растворы в воде (1—3, 9, 10), этиловом спирте (4—6) и 0,5 н. NaCl (7, 11); *В* — 3%-ный раствор в хлороформе (8).

Номера образцов (таблица): 1, 6—198; 2, 5—197; 3, 4, 7—196; 8—195; 9—104; 10—112; 11—112<sub>3</sub>.

*б* — Зависимость обратного числа вязкости от квадратного корня из концентрации сополимера:

1—4 — в воде, 1', 5, 6 — в спирте. Номера образцов: 1, 1'—196; 2—197; 3—198; 4—195; 5—104; 6—112<sub>3</sub>.



Слабые основные свойства сополимеров ВП — ВА подтверждают также результаты исследования электропроводности водных растворов (рис. 4), характеризующихся возрастанием эквивалентной электропроводности ( $\lambda$ ) с разбавлением и уменьшением ВА-групп вследствие понижения электростатического взаимодействия между полиионами и противоионами и меньшей вероятности образования водородных связей [15].

Малые величины  $\lambda$  свидетельствуют о слабой диссоциации, малой подвижности и недостаточном участии полимерных ионов в переносе электричества [16]. Из водных растворов получаются прозрачные бесцветные пленки, обладающие (по визуальным определениям) антистатическими свойствами.

В отпрессованном виде сополимеры прозрачны, но приобретают светлорусую окраску, теряют водорастворимость, сохраняя лишь набухае-

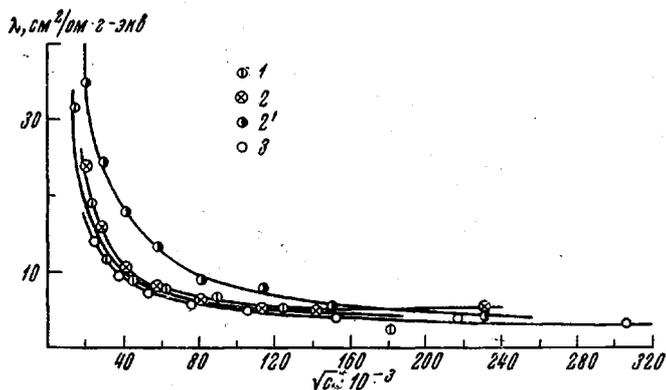


Рис. 4. Зависимость эквивалентной электропроводности водных растворов сополимеров ВП — ВА от концентрации: Образцы: 1 — 104; 2 — 112<sub>a</sub>, 2' — 112<sub>a</sub>', 3 — 113, (65,35 мол.% ВА)

мость, т. е. изменяют химическую структуру благодаря вероятной межмолекулярной реакции аминогрупп.

Температура размягчения по Вика образца, содержащего 46 мол.% ВА, 70°.

#### Экспериментальная часть \*

Сополимеры ВП—ВФИ получали по методике [6]; гидразингидрат марки ч.д.а, 98%-ной чистоты, ГОСТ 5332-51.

Реакции осуществляли в двугорлых круглодонных колбах с холодильниками и мешалками при  $80 \pm 0,5^\circ$ . Ионообменные смолы применяли следующих марок: анионная — амберлит 400 или ЭД-10П, катионная — КУ-2. Скорость пропускания 0,5–5%-ных водных растворов 0,5 мл/мин.

Элюаты и промытые воды концентрировали в вакууме до получения вязких растворов или сухих пленок, из которых сополимеры ВП—ВА выделяли соответственно осаждением в ацетон (высокомолекулярные сополимеры с содержанием ВА  $> 30$  мол.%) или из спиртовых растворов в эфир (низкомолекулярные с содержанием ВА до 30 мол.%). Выход 80–85% от теоретич.

В случае лиофильной сушки сополимеры ВП — ВА получены в виде легких волокнистых или порошкообразных веществ. При изучении кинетики реакции 20%-ные растворы сополимера в этиловом спирте погружали в термостат, нагретый до  $80 \pm 0,1^\circ$ . После установления постоянной температуры в реакционные смеси вводили гидразингидрат, и по истечении определенного времени смесь разбавляли хлороформом и быстро охлаждали до  $-50^\circ$ , после чего сополимеры выделяли по описанной выше методике.

Фракционирование очищенного сополимера осуществляли из раствора в метаноле смесью ацетона с диэтиловым эфиром. Для каждой фракции устанавливали состав и характеристическую вязкость в 0,5 н. растворе КСI при  $28^\circ$ . Вязкость растворов сополимеров определяли в вискозиметре типа Уббелодде с подвешенным уровнем.

Анализ сополимеров на содержание ВА-групп производили методом нейтрализации\*\* посредством титрования 1–1,5%-ных водных растворов в присутствии метилоранжа или 0,1–0,15%-ных водных, спиртовых или уксуснокислых растворов потенциометрически соответственно водной, спиртовой 0,1 н. НСI и 0,1 н. раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте и методом Ван-Слайка (до содержания ВА 35 мол.% результаты близко совпадали с данными нейтрализации). Полноту превращения звеньев ВФИ в ВА контролировали также спектрофотометрическим методом по исчезновению максимума поглощения в УФ-спектре сополимера при  $\lambda_{\text{макс}} 294 \text{ м}\mu$  [6].

Гидразинолиз в этиловом спирте. К 50%-ному раствору 3,974 г ВП — ВФИ в спирте (0,278 г ВФИ) приливали 0,24 мл 98%-ного гидразингидрата. После 5 час. нагревания смеси и отгонки избытка гидразингидрата и спирта остаток разбавляли 20 мл хлороформа. Из образовавшейся суспензии получен осадок гидразиновой соли гидразида фталевой кислоты в количестве 0,33 г (96% от теоретич.), а из фильтрата — осаждением в эфир 2,9 г сополимера ВП — ВА (77% от теоретич.).

\* С участием М. А. Литвиненко и В. Г. Шибалович.

\*\* Этим путем также анализировали гидразингидрат и гидразиновую соль гидразида фталевой кислоты.

## Выводы

1. Изучен процесс полимераналогичных превращений сополимеров N-винилпирролидона с N-винилфталимидом в сополимеры N-винилпирролидона и N-виниламина (ВП — ВА) посредством гидразинолиза в зависимости от различных факторов; определены природа и состав образующихся продуктов реакции.

2. Синтезированы сополимеры ВП — ВА разного молекулярного веса с содержанием звеньев ВА от 5 до 70 мол. %.

3. Установлено, что сополимеры ВП — ВА являются полиэлектролитами со слабыми основными свойствами, аномальной вязкостью, низкой электропроводностью.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
11 XI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Скороходов, А. А. Ваншейдт, *Высокомолек. соед.*, 2, 1405, 1960.
2. R. Hart, *J. Polymer Sci.*, 29, 629, 1958.
3. R. Hart, *Makromolek. Chem.*, 32, 51, 1959.
4. D. D. Reynolds, W. O. Kenyon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 911, 1947.
5. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая, Н. А. Воронова, *Высокомолек. соед.*, 5, 547, 1963.
6. Р. И. Груз, В. Г. Шибалович, Е. Ф. Панарин, С. Н. Ушаков, *Высокомолек. соед.*, А10, 2096, 1968.
7. H. Frank, *J. Polymer Sci.*, 12, 565, 1954.
8. H. A. Foersteling, *Prakt. Chem.*, 51, 371, 1895.
9. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, изд-во «Мир», 1965.
10. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, *Сб. Химические свойства и модификация полимеров*, изд-во «Наука», 1964, стр. 146.
11. R. M. Fuoss, W. P. Strauss, *J. Polymer Sci.*, 3, 246, 1948.
12. R. Fuoss, *Disc. Faraday Soc.*, 11, 125, 1951.
13. Г. Моравец, *Макромолекулы в растворе*, изд-во «Мир», 1967.
14. С. Н. Ушаков, В. А. Кропачев, Л. Б. Трухманова, Р. И. Груз, Т. М. Маркелова, *Высокомолек. соед.*, А9, 1807, 1967.
15. В. П. Барабанов, В. М. Центовский, *Изв. ВУЗов СССР*, 2, 306, 1966.
16. С. Е. Бреслер, *Успехи химии и технологии полимеров*, Сб. 2, Госхимиздат, 1957, стр. 110, 121.

## PREPARATION AND THE PROPERTIES OF COPOLYMERS OF N-VINYLPYRROLIDONE AND VINYLAMINE

*R. I. Gruz, T. Yu. Verkhoglyadova, E. F. Panarin, S. N. Ushakov*

### Summary

Copolymers of N-Vinylpyrrolidone (VP) and Vinylamine (VA) are not described in literature and, as it is well known, can not be obtained by the direct copolymerization of monomers. These copolymers are interesting in connection with their possible use in engineering for preparing synthetic materials with different properties such as easiness to be dyed, high physiological activity, and for carrying out different reactions on the polymer chain. In this article a method is described for preparing VP — VA copolymers by reaction copolymers of VP and vinylphthalimide (obtained by us earlier) with hydrazine-hydrate. The optimal conditions for preparing copolymers were determined and a method of separating them from by-products and purifying them was worked out. VP — VA copolymers containing 5 to 10 mole % of VA with various molecular weights were prepared and their properties (solubility, viscosity, and electric conductivity) were studied.