

УДК 541.64 : 542.952 : 547.39

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАЛИЕВОЙ СОЛИ
N-ВИНИЛАМИДОАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ***Бондаренко С. Г., Николаев А. Ф., Дубкова Н. И.,
Кочаненков В. П.*

Впервые описаны закономерности радикальной сополимеризации ионогенного мономера калиевой соли N-виниламидоантарной кислоты с метилметакрилатом в диметилсульфоксиде. Установлена зависимость констант сополимеризации и эффекта чередования звеньев от содержания влаги в ДМСО, являющаяся следствием изменения реакционной способности калиевой соли N-виниламидоантарной кислоты от степени ионизации в реакционной среде. Константы сополимеризации рассчитаны с применением ЭВМ. Найдены условия выделения и очистки полученных сополимеров в зависимости от состава и определена их растворимость в органических растворителях.

Широкие возможности практического использования растворимых полиэлектролитов привлекают внимание исследователей к нахождению закономерностей их получения из различных мономеров. Сополимеры N-виниламидоантарной кислоты или ее щелочных солей с виниловым спиртом являются физиологически безвредной полимерной основой лекарств пролонгированного действия. Сополимеры N-виниламидоантарной кислоты с другими виниловыми мономерами могут использоваться в качестве временных технологических и защитных покрытий, обладающих комплексобразующими свойствами к ионам тяжелых редких металлов и органическим веществам основного характера. Ранее была изучена гомополимеризация щелочных солей N-виниламидоантарной кислоты [1, 2]. Недавно опубликовано сообщение о закономерностях полимеризации К-соли N-виниламидоантарной кислоты в водных растворах LiCl [3].

В настоящей работе описывается сополимеризация этой соли с ММА в ДМСО при различном содержании влаги при 70° в атмосфере очищенного азота в присутствии 0,5% ДАК. Полученные данные показывают, что с увеличением содержания К-соли N-виниламидоантарной кислоты в исходной смеси наблюдается более быстрое достижение максимального выхода сополимеров (рис. 1), причем характер этой зависимости сохраняется и при различном содержании влаги в ДМСО и разной продолжительности процесса сополимеризации (рис. 2, кривые 1 и 2). Максимальный выход сополимера соответствует содержанию 55 мол. % К-соли N-виниламидоантарной кислоты в исходной смеси. Аналогичная зависимость наблюдалась одним из нас [4] при изучении сополимеризации N-винилсукцинимида с ММА.

При увеличении содержания влаги в ДМСО от 1,1% до 1,5% выход сополимера за 1 час значительно снижается (рис. 2, кривые 1 и 1'), при большей продолжительности процесса сополимеризации (3 часа) это влияние не столь велико (рис. 2, кривые 2 и 2').

Данные таблицы показывают, что все полученные сополимеры независимо от состава исходной смеси мономеров и влажности ДМСО обогащены звеньями MMA. Рассчитанные значения констант сополимеризации в присутствии 0,5% ДАК при 70°, приведенные ниже, также свидетельствуют о большей активности MMA, причем содержание влаги в ДМСО оказывает значительное влияние на относительную активность мономеров и состав полученных сополимеров. При содержании влаги в ДМСО 1,1% при всех соотношениях мономеров сополимеры в значительно большей степени обогащены MMA по сравнению с сополимерами, полученными при тех же соотношениях, но в растворе ДМСО, содержащем 1,5% влаги.

Содержание влаги в ДМСО, %	1,1	1,5
r_1	0,054	0,003
r_2	1,533	1,090

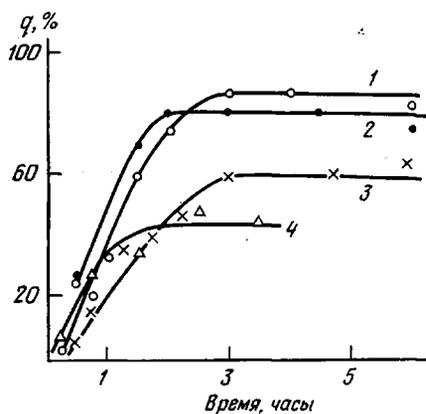


Рис. 1. Зависимость выхода q сополимеров К-соли N-виниламидоэтантарной кислоты (M_1) и MMA (M_2) от продолжительности реакции сополимеризации при содержании влаги в ДМСО 1,5%. $M_1 : M_2$ в исходной смеси, моли: 1 - 1 : 2, 2 - 1 : 1, 3 - 1 : 4, 4 - 2 : 1

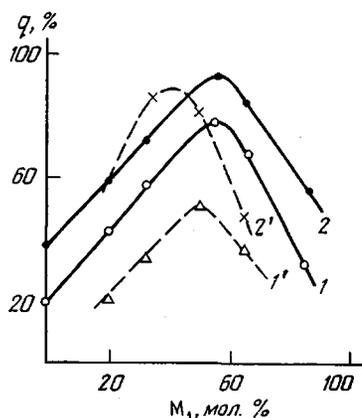
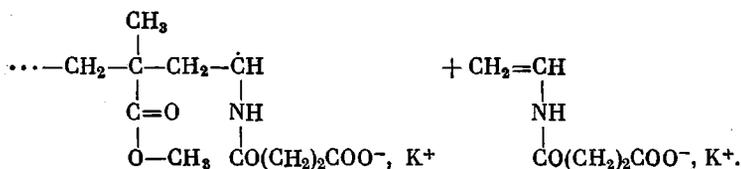


Рис. 2. Зависимость выхода сополимеров q от содержания К-соли N-виниламидоэтантарной кислоты в исходной смеси мономеров. Содержание влаги в ДМСО 1,1 (1, 2) и 1,5% (1', 2'); продолжительность сополимеризации 1 (1, 1'), 3 часа (2, 2')

В соответствии с полученными нами величинами значений констант сополимеризации и их произведением $r_1 \cdot r_2 \ll 1$ в сополимерах К-соли N-виниламидоэтантарной кислоты - MMA наблюдается значительный эффект чередования звеньев исходных мономеров. Подобные эффекты наблюдались нами при исследовании сополимеризации N-винилсукцинимида с MMA и винилацетатом в ДМСО и объяснены наличием взаимодействия ДМСО с N-винилсукцинимидом, приводящего к изменению активности последнего в процессе сополимеризации [5, 6]. Полученные закономерности образования сополимеров К-соли N-виниламидоэтантарной кислоты (ионогенного мономера) и MMA, возможно, связаны с различной степенью ионизации в зависимости от содержания влаги в ДМСО и наличием эффекта отталкивания между ионизированным растущим радикалом и мономером



Исследование сополимеризации К-соли N-виниламидоантарной кислоты (M₁) с MMA (M₂) в среде ДМСО при 70° в присутствии 0,5% ДАК

Опыт, №	Продолжительность, часы	Исходная смесь мономеров			Выход сополимера, %	Содержание азота в сополимере, вес. %	Состав сополимера, мол. %	
		M ₁ · 10 ³ , моли	M ₂ · 10 ³ , моли	M ₁ /M ₂			К-соль N-виниламидоантарной кислоты	MMA
1	0,50	5,08	2,05	2,48	36,0	5,1	43,3	56,7
2		3,00	3,00	1,00	28,5	5,2	44,7	55,3
3		2,55	5,18	0,49	25,4	2,9	22,5	77,5
4		2,32	9,44	0,25	6,3	2,2	16,2	83,8
5		1,54	0,25	6,16	14,0	6,1	53,6	46,4
6		2,60	2,36	1,10	49,5	4,2	34,4	65,6
7	0,66	2,32	1,11	2,10	35,9	4,6	38,4	61,6
8		2,40	4,58	0,52	31,3	2,5	19,4	80,6
9		0,75	2,50	9,66	0,26	33,1	2,2	17,6

Примечание. Содержание влаги в ДМСО 1,5% (в опытах 1—4) и 1,1% (5—9).

С увеличением содержания влаги в системе возрастает роль этих эффектов, приводящих к получению более регулярных сополимеров.

Полученные данные требуют дальнейшего изучения с целью количественной оценки влияния степени ионизации К-соли N-виниламидоантарной кислоты в исследованных условиях на ее активность в процессе сополимеризации с MMA.

Исследования в этой области для радикальной сополимеризации только начаты в последние годы для более простых систем (акриловая и метакриловая кислоты и их соли) и вызывают значительные трудности как в экспериментальном отношении, так и при интерпретации получаемых результатов [7, 8].

В солевой форме сополимеры К-соли N-виниламидоантарной кислоты с MMA растворяются в воде, метиловом и этиловом спиртах, ДМСО, ДМФ, уксусной кислоте.

Сополимеризацию проводили в ампулах, как описано в работе [2]. Выход сополимеров определяли гравиметрически, их выделение и очистку осуществляли двукратным переосаждением в дихлорэтан и затем обработкой в течение 10—12 час. 5%-ным раствором соляной кислоты до перевода в Н-форму и последующей тщательной промывкой водой до отсутствия Cl-иона в промывных водах (контроль по азотнокислому серебру). Сополимеры сушили до постоянного веса при 50°/5 тор. При большом содержании К-соли N-виниламидоантарной кислоты в исходной смеси (82,7 мол. %) образующийся сополимер водорастворим в солевой и кислотной (Н-форме), поэтому выделение сополимеров проводили путем растворения полимеризата в метаноле и последующего осаждения в четырехкратное количество этанола.

Выделить и очистить сополимеры с малым содержанием К-соли N-виниламидоантарной кислоты (14,1 мол. %) не удалось, поскольку они растворимы во всех растворителях, в которых растворяется MMA.

Состав сополимеров определяли по результатам элементного анализа на азот по Дюма. Константы сополимеризации рассчитывали с помощью ЭВМ описанным методом [9].

К-соль N-виниламидоантарной кислоты получали гидролизом 20%-ного раствора N-винилсукцинимида 15%-ным раствором едкого кали в безводном этиловом спирте аналогично описанной методике [10]. MMA суши-

ли цеолитами 4 А и очищали фракционной перегонкой при нормальном давлении; т. кип. 99–100°, n_D^{20} 1,4130.

ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из безводного этилового спирта и сушили при 20°/5 тор; т. пл. 103,5°. ДМСО использовали марки ч. В необходимых случаях сушили над прокаленным Na_2CO_3 и перегоняли под вакуумом, т. кип. 63°/8 тор; n_D^{20} 1,4781; содержание влаги анализировали по Фишеру. Азот очищали от следов кислорода пропусканием через восстановленный Cr-Ni -катализатор и сушили активированной окисью алюминия и цеолитами 4 А.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
29 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, С. Г. Бондаренко, *Высокомолек. соед.*, 7, 1822, 1965.
2. А. Ф. Николаев, С. Г. Бондаренко, *Высокомолек. соед.*, А12, 885, 1970.
3. Р. А. Азмедьянова, Л. Б. Богданова, И. Е. Новожилова, В. Ф. Куренков, В. А. Мягченков, В сб. Синтез и физикохимия полимеров, «Наукова думка», 1977, вып. 20, стр. 17.
4. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Р. Б. Гринбург, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, 1959, 1631.
5. С. Г. Бондаренко, А. Ф. Николаев, С. А. Баранова, Н. И. Пляшечник, С. В. Обухова, Е. Д. Андреева, В сб. Краткие сообщения научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета, 1973, стр. 17.
6. С. Г. Бондаренко, А. Ф. Николаев, Л. А. Вольничук, А. В. Шеметенкова, В сб. Краткие сообщения научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета, 1973, стр. 20.
7. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, *Высокомолек. соед.*, А13, 1324, 1971.
8. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, *Полимеризация ионизующихся мономеров*, «Наука», 1975.
9. К. А. Макаров, А. Ф. Николаев, И. Н. Ткачук, *Высокомолек. соед.*, Б9, 706, 1973.
10. А. Ф. Николаев, С. Г. Бондаренко, *Ж. общ. химии*, 35, 117, 1965.

COPOLYMERIZATION OF POTASSIUM SALT OF N-VINYLAMIDOAMBER ACID AND METHYL METHACRYLATE IN DIMETHYL SULFOXIDE

Rondarenko S. G., Nikolaev A. F., Dubkova N. I., Kochanenkova V. P.

Summary

The rules of the radical polymerization of ionogenic monomer of potassium salt of N-vinylamidoamber acid with methyl methacrylate in dimethyl sulfoxide have first been described. The dependence has been found of the copolymerization constants and the effect of alternating the chains on a moisture content in dimethyl sulfoxide that is a consequence of the variation in reactivity of potassium salt of N-vinylamidoamber acid as a function of a degree of ionization in a reactive medium. The copolymerization constants have been calculated using a computer. The conditions of separation and cleaning of the copolymers obtained have been found depending on the composition and their solubility in organic solvents has been determined.