

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXXI

1979

№ 5

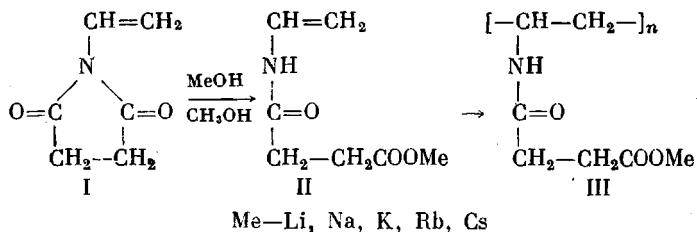
УДК 541.64:547.476

О СПОНТАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РУБИДИЕВОЙ И ЦЕЗИЕВОЙ СОЛЕЙ N-ВИНИЛАМИДОЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Бондаренко С.Г., Николаев А.Ф., Каазику Х.О.

N-Винилсукцинимид (ВСИ) и его производные привлекают внимание исследователей вследствие легкости их превращения в водорастворимые нетоксичные полимеры и сополимеры различного назначения [1].

Ранее нами описано получение Li-, Na-, K-солей N-ваниламидоянтарной кислоты (ВАЯК) (II) путем щелочного гидролиза N-ванилсукцинимида (I) в безводной спиртовой среде [2]



Применение гидроокисей Rb и Cs привело при синтезе солей ВАЯК к спонтанной полимеризации и образованию смесей мономерной и полимерной солей (III). Доказательством образования полимеров, а не низкомоле-

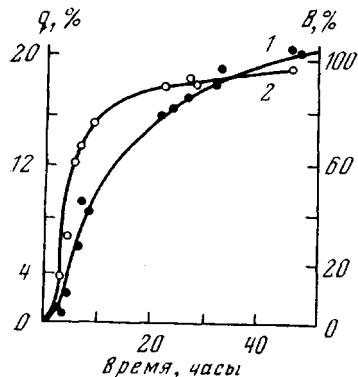


Рис. 1

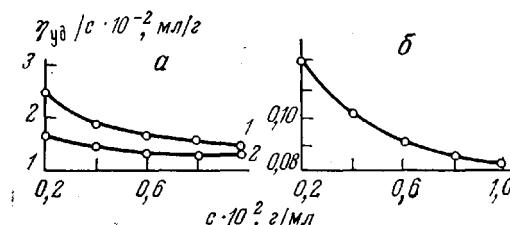


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость уменьшения бромного числа реакционной смеси q (1) и расхода гидроокиси рубидия B , % от теории (2) от продолжительности реакции при синтезе рубидиевой соли ВАЯК в отсутствие ингибиторов гидролизом 40%-ного раствора ВСИ (1,02 моля) 10%-ным раствором гидроокиси рубидия (1 моль) в метиловом спирте при температуре 0–5°

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов Rb-соли ПВАЯК при 20°: а – в воде (1), в метиловом спирте (2); б – в 0,5 н. KCl

кулярных веществ служили: элементный анализ, содержание щелочного металла, бромное число (таблица) и вязкость водных и метанольных растворов. Исследования показали, что с увеличением продолжительности реакции бромные числа реакционной смеси убывают (рис. 1). Практически реакция гидролиза заканчивается за 24 часа, если судить по расходу гидроокиси рубидия (рис. 1, кривая 2), определяемому методом неводного титрования [3]. На кривых наблюдаются два четких скачка: первый соответствует свободной щелочи, второй — соли органической кислоты. Про-

Свойства рубидиевой и цезиевой солей ВАЯК, полученных методом ионного обмена

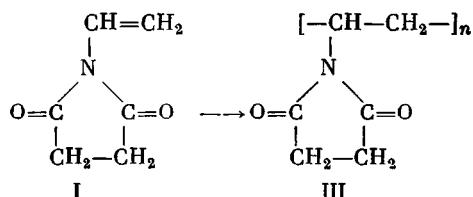
Соль ВАЯК	Условия получения	Найдено, %				Формула	Вычислено, %				Бромное число		Содержание мономера, %
		C	H	N	Me		C	H	N	Me	найдено	вычислено	
Rb	Без ингибитора	31,60 31,63	4,40 4,55	6,16 5,92	38,62 37,80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3\text{Rb}$	31,66	3,54	6,16	37,56	52,7 52,9	70,2	74,7 74,9
Rb	С ингибитором (метол, 1%)	31,78 31,65	3,80 4,30	6,16 6,20	36,90 37,40	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3\text{Rb}$	31,66	3,54	6,16	37,56	60,0 59,9	70,2	85,2 85,0
Cs	Без ингибитора	26,50 26,30	3,60 3,30	4,99 5,10	48,02 47,50	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CsNO}_3$	26,20	2,93	5,09	48,33	47,0 47,6	58,2	80,8 80,7

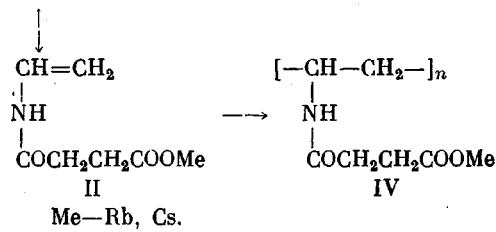
дукты, выделенные через 30 мин. от начала реакции, уже содержат ~90% соли ВАЯК, содержание которой с течением времени постепенно уменьшается.

Время, часы	0,5	2	20	46	120
Содержание Rb-соли ВАЯК, %	91,2	88,5	50,7	37,8	29,3

При проведении реакции в атмосфере воздуха полимеризация не прекращается. Добавление различных ингибиторов радикальной полимеризации (гидрохинон, метол, нитрозодиметиланилин, неозон Д) в реакционную смесь в количестве до 1% приводит к некоторому замедлению полимеризации, но предотвратить образование полимера не удается.

Раскрытие цикла ВСИ проходит в мягких условиях, исключающих протекание побочных нежелательных процессов расщепления ВСИ до низкомолекулярных продуктов (уксусного альдегида и продуктов его конденсации, этиленимина и солей янтарной кислоты), образование которых происходит при гидролизе N-винилфталимида [4] в жестких условиях. При соединение метанола по двойной связи ВСИ и образующихся солей ВАЯК возможно, но при более высокой температуре (100–120°). Следовательно, заниженные значения бромных чисел продуктов гидролиза ВСИ гидроокисями Rb и Cs можно объяснить лишь протеканием полимеризации ВСИ или образующихся солей ВАЯК. Известно, что гидроокиси щелочных металлов весьма эффективны как возбудители ионной полимеризации. Имеются данные о полимеризации N-винилимидов под влиянием щелочей [5]. Наличие метанола хотя и не способствует ионной полимеризации, однако в ряде случаев ее не исключает [6].





Тщательно очищенные Li-, Na- и K-соли ВАЯК устойчивы к действию воды до температуры 60° и метанола до 80°.

Для доказательства предположения об ионном механизме образования полимеров солей рубидия и цезия при щелочном гидролизе ВСИ был осуществлен синтез указанных солей методом ионного обмена в воде, в которой, как известно, полностью исключено протекание ионной полимеризации. Полученная по этой методике Rb-соль ВАЯК содержит до 25% полимера, а Cs-соль ВАЯК — 19%. После добавления 1% метола к 3%-ному водному раствору Rb-соли ВАЯК перед концентрированием сухой продукт содержит до 85% мономера (таблица). Таким образом, при получении Rb- и Cs-солей ВАЯК в водном растворе методом ионного обмена образуются продукты, являющиеся смесями мономера и полимера. Склонность солей ВАЯК к полимеризации увеличивается в ряду от Li к Cs.

Склонность к спонтанной полимеризации увеличивается по мере снижения степени ионизации солей ВАЯК при переходе от водных растворов к метанольным, а также при их концентрировании по мере удаления растворителей при сушке. Подобные зависимости отмечены при изучении инициированной радикальной полимеризации ионизующихся мономеров [7]. Спонтанная полимеризация описана при сушке винилсульфоната натрия [8].

Изложенное дает возможность предполагать радикальную спонтанную полимеризацию Rb- и Cs-солей ВАЯК в процессе их получения.

Доказательство механизма образования полимеров при раскрытии циклов ВСИ гидроокисями рубидия и цезия требует дальнейших исследований.

В водных, метанольных растворах Rb- и Cs-соли поли-ВАЯК (ПВАЯК) проявляют свойства полиэлектролитов (рис. 2). Добавление низкомолекулярного электролита (0,5 н. KCl) значительно снижает приведенную вязкость растворов Rb-соли ПВАЯК (рис. 2, a, кривая 1 и рис., б), однако аномальное изменение вязкости растворов с концентрацией продолжает сохраняться. Это можно объяснить наличием электростатических эффектов, зависящих от полной ионной силы растворов, а не от свойств полиэлектролита [9], аналогичная закономерность наблюдается в случае ПВАЯК [10].

Методика синтеза солей ВАЯК изложена нами в работе [2].

Определение расхода щелочи проводили следующим образом. Навеску реакционной смеси помещали в стакан для титрования, добавляли 50 мл смешанного растворителя, состоящего из равных объемов изопропилового спирта и этилengликоля, и проводили компенсационное потенциометрическое титрование 0,2 н. раствором HCl, используя стеклянный и хлорсеребряный электроды.

Определение бромного числа солей ВАЯК и реакционных смесей проводили описанным ранее методом [11].

Для получения Rb- и Cs-солей ВАЯК использовали Na-соль ВАЯК, приготовленную щелочным гидролизом ВСИ. Применили катионит марки «Wofatit KPS-200». Стеклянная колонка для ионного обмена имела высоту 500 мм, диаметр 10 мм; скорость пропускания 3%-ного водного раствора Na-соли ВАЯК — один объем колонки за 60–90 мин.

Последовательность операций: перевод ионита в H-форму, пропускание 3%-ного водного раствора гидроокиси металла, с переводом в форму RSO_3Me (где Me=Rb или Cs), получение Rb- и Cs-солей ВАЯК пропусканием раствора Na-соли ВАЯК, концентрирование полученного водного раствора Rb- или Cs-соли ВАЯК отгонкой воды под вакуумом (25°, 10–15 torr) до минимального объема, сушка

в вакууме над P_2O_5 до постоянной массы. Даже из концентрированных водных растворов солей Rb и Cs практически невозможно провести осаждение их в какой-либо осадитель (ацетон, спирты).

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
29 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Лопухинский, В. М., Бондаренко, А. Ф. Николаев, Межвузовский сборник научных трудов «Химическая технология, свойства и применение пластмасс», Ленинград, 1976, № 1, 43.
2. А. Ф. Николаев, С. Г. Бондаренко, Ж. общ. химии, 35, 117, 1965.
3. Р. Шанти Палит, Мехр Натх Дас, Г. Р. Самайджулу, Неводное титрование, «Госхимиздат», 1958, стр. 49.
4. А. Ф. Николаев, Г. П. Терещенко, А. В. Чернышев, В сб. Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза, «Наука», 1967, стр. 175.
5. M. R. Leibowitz, F. Grosser, Франц. пат. 1398267, 1965; Chem. Abstrs 63, 5782h, 1965.
6. B. L. Funt, S. N. Bhadani, J. Polymer Sci., A3, 4191, 1965; Экспресс-информация «Синтетические высокополимерные материалы», ВИНИТИ, 1966, № 14, реф. 1.
7. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Полимеризация ионизующихся мономеров, «Наука», 1975, стр. 224.
8. W. Kern, V. V. Kale, B. Scherhag, Makromolek. Chem., 32, 37, 1959.
9. С. Е. Бреслер, В сб. Успехи химии и технологии полимеров, «Госхимиздат», 1957, стр. 121.
10. А. Ф. Николаев, Н. В. Даниэль, А. М. Торопцева, И. Варга, Н. В. Иванова, Высокомолек. соед., 6, 292, 1964.
11. А. Ф. Николаев, С. Г. Бондаренко, Высокомолек. соед., 7, 1822, 1965.

УДК 541.64:547.431

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА И ТЕТРАГИДРОФУРАНА

Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В.

Катионную сополимеризацию окиси пропилена (ОП) и ТГФ исследовали в большом числе работ [1–5]. Процесс образования сополимеров изучали в основном в растворителе и в присутствии регуляторов молекулярной массы (в частности, гликолей), поскольку олигомерные сополимеры ОП и ТГФ с гидроксильными группами на обоих концах макромолекул находят широкое применение в качестве сырья для производства полиуретановых каучуков. Содержание влаги в полимеризационной системе не всегда контролировалось и нередко превышало 10^{-2} моль/л. Исследование подобного рода многокомпонентных систем связано с большими экспериментальными трудностями. Поэтому имеющиеся в литературе работы в основном содержат качественный материал.

В настоящей работе была предпринята попытка изучения сополимеризации ОП и ТГФ методом определения концентрации активных центров, позволяющим не только уточнить кинетические параметры процесса, но и глубже понять механизм его протекания [6–9]. Сополимеризацию исследовали в масле при остаточной концентрации воды менее 10^{-4} моль/л. В качестве инициатора использовали BF_3 .

BF_3 , ОП, ТГФ и η -гексанол очищали, как описано в работе [10]. BF_3 дозировали в тонкостенные шарики, а ОП и ТГФ в узкие (для увеличения поверхности теплоизменения) стеклянные сосуды, как описано в работе [10]. Сополимеризацию проводили в масле при 20° . Проведение процесса сополимеризации, остановка реакции, отделение легколетучих соединений от полимера, определение выхода сополимера и очистка его от нелетучих низкомолекулярных веществ с последующим определением концентрации активных центров аналогичны описанным в работах [10, 11].

Анализ смеси непрореагировавших мономеров осуществляли с помощью ГЖ-хроматографа «Цвет-4». Детектор ионизационно-плазменный, газ-носитель – азот, температура термостата 90° , испарителя 190° . Смесь мономеров с толуолом в указанных