

УДК 541.64 : 547.781.1

**СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМОГО АМФОТЕРНОГО СОПОЛИМЕРА  
1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

*Консулов В. Б., Пирулева Ю. Г.*

Полиамфолиты относятся к особому классу синтетических полиэлектролитов и представляют большой интерес как электрохимические аналоги протеинов. Кроме того, амфотерные полимеры нашли широкое применение и для технических целей: разделения смесей электролитов и неэлектролитов, обессоливания растворов, образования комплексных соединений с ионами тяжелых, благородных, редких и других металлов.

Амфотерные ионообменные смолы получены [1-4] на основе 2-метил-5-винилпиридина и этилен-1,2-дикарбоновых кислот, таких как малеиновая и фумаровая. Высокой селективностью отличаются хелатные сорбенты, содержащие дикарбоксимидазолильные группы [5]. С другой стороны, амфотерный сополимер, содержащий в макромолекуле имидазолильные и карбоксильные функциональные группы, полученные [6] сополимеризацией 4(5)-винилимидазола с акриловой кислотой, обладает эстеразной каталитической активностью, что делает очень привлекательным получение сополимеров в винилимидазолах с этилен-1,2-дикарбоновыми кислотами. Синтез водорастворимого полиамфолита сополимеризацией 1-винилимидазола (ВИ) с малеиновой кислотой (МК) и с монометилмалеинатом осуществлен нами впервые [7, 8].

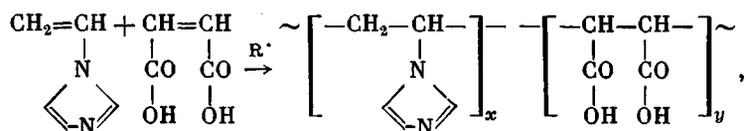
1-Винилимидазол сушили едким кали, гидридом кальция и подвергали двукратной перегонке в вакууме при 78°/1 кПа:  $n_D^{20}$  1,5310 и  $d_4^{20}$  1,0382. Малеиновый ангидрид (МА) очищали перекристаллизацией (т. пл. 52,8°). Использовали МК как промышленного производства, так и синтезированную омылением МА. Степень чистоты продуктов 99,78 и 99,85 соответственно. ДАК перекристаллизовывали из абсолютного этилового спирта (т. пл. 103°).

Синтез сополимеров проводили в запаянных ампулах или в стеклянном реакторе в инертной атмосфере азота или аргона. Полученные продукты высаждали из метанольного раствора абсолютированным ацетоном, промывали, потом подвергали экстракции в приборе Сокслета и сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Состав сополимеров вычисляли по содержанию азота, которое определяли полумикрометодом Кьельдаля и Дюма (контроль по кислотному числу).

Сополимеризацию исследовали ампульным методом. Константы сополимеризации определяли по Майо-Льюису графическим методом. Расчет констант аналитическим способом Езриелева - Роскина [9] дал те же результаты. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелюде. ИК-спектры снимали на приборе UR-20, а ЯМР <sup>1</sup>H-спектры - на приборе JNM-PS-100. ДТА и ДТГ проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (скорость нагревания 4 град/мин).

При радикальной сополимеризации ВИ с МК при эквимольном соотношении в водных растворах и 60-70° образуются сополимеры бледно-желтого цвета с  $M = (15-20) \cdot 10^3$ , растворимые в воде. Мольная доля ВИ в макромолекулах сополимеров составляет 0,45. Сополимеризацией ВИ с МА при тех же условиях получены идентичные сополимеры как по внешнему виду, так и по растворимости в воде. Их молекулярная масса, однако, несколько ниже. ИК-спектры сополимеров имеют аналогичный характер.

Отсутствие полос поглощения при 1840 и 1780 см<sup>-1</sup> свидетельствует о том, что в макроцепи сополимеров нет МА-звеньев. Интенсивная полоса в области 1710–1705 см<sup>-1</sup> отвечает валентным колебаниям связи С=О (νC=O). При помощи ИК-спектров (660, 735, 815, 910, 1080, 1110, 1410, 1590 и 1610 см<sup>-1</sup>) и ЯМР<sup>1</sup>H-спектров (δ=7,8 и 7,1 м.д.) доказано, что в макроцепи есть имидазолсодержащие звенья. Таким образом, реакции образования полимеров имеют следующий вид:



где  $x=0,45$ , а  $y=0,55$  при  $[M_1]/[M_2]=1$ .

В случае сополимеризации ВИ с МА в воде индукционный период увеличивается в результате гидролиза МА, в реакцию роста макроцепи включаются молекулы МК.

Поведение макромолекулы полиамфолита зависит как от химического состава сополимера, так и от распределения звеньев в макроцепи. Амфо-

Таблица 1

Сополимеризация 1-винилимидазола ( $M_1$ ) с малеиновой кислотой и с малеиновым ангидридом ( $M_2$ ) в водном растворе ([ДАК]=1%, 70±0,1°)

Мольная доля ВИ в мономерной смеси	Конверсия, %	Содержание азота, %	Состав сополимера, мол. %		Параметр блочности R
			m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	
Малеиновая кислота (3,35 моль/л)					
0,334	38,73	9,63	34,57	65,43	68,14
0,500	61,50	12,69	45,09	54,91	68,70
0,666	82,34	15,68	55,15	44,85	59,88
Малеиновый ангидрид (4,15 моль/л)					
0,334	37,41	9,54	34,26	65,74	—
0,500	56,09	11,36	40,92	59,08	—
0,666	77,53	16,61	58,24	41,76	—

терные свойства сополимера ВИ – МК определяются наличием в макромолекуле кислотных и основных имидазольных групп и их расположением по длине цепи. В связи с этим была исследована относительная активность мономеров в реакции сополимеризации в воде. Экспериментальные результаты сополимеризации ВИ с МК и ВИ с МА приведены в табл. 1. Видно, что конверсия мономеров в сополимер (выход сополимеров) зависит от состава мономерной смеси. В данных условиях МК не полимеризуется, но вступает в реакции сополимеризации с ВИ, при этом выход

Таблица 2

Параметры сополимеризации 1-винилимидазола ( $M_1$ ) с малеиновой кислотой и малеиновым ангидридом ( $M_2$ )

$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$a^*$
Малеиновый ангидрид	0,30±0,02	0,55±0,05	0,165	3,33	0,398
Малеиновая кислота	0,32±0,02	0,59±0,04	0,190	3,13	0,376

\* Экспериментальная точка азеотропности.

сополимеров убывает с увеличением мольной доли МК или МА в реакционной смеси. Скорость сополимеризации ВИ с МК выше, чем ВИ с МА и возрастает симбатно с увеличением мольной доли ВИ в реакционной смеси (рис. 1).

Кривые зависимости состава сополимеров от начального соотношения мономеров (рис. 2), построенные по данным сополимеризации ВИ с МК и ВИ с МА в воде до невысоких степеней превращения ( $<0,15$ ), пересе-

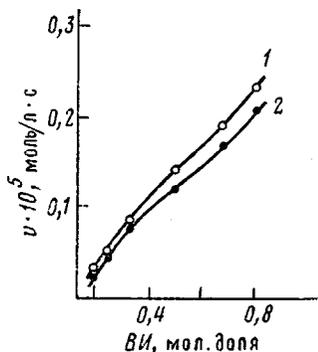


Рис. 1

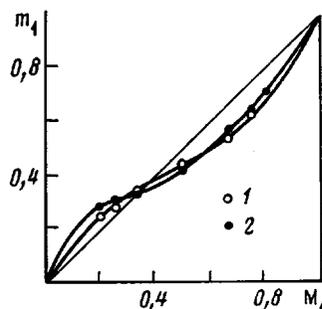


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации ВИ с МК (1) и с МА (2) в воде от мольной доли ВИ в начальной реакционной смеси мономеров

Рис. 2. Зависимость содержания ВИ-звеньев в сополимере  $m_1$  от мольной доли ВИ в начальной реакционной смеси при его сополимеризации с МК (1) и с МА (2) в водном растворе

кают линии  $m=f(M)$ , что указывает на протекание азеотропной сополимеризации. Найденные эффективные константы сополимеризации (табл. 2) имеют близкие значения и показывают, что растущий макрорадикал, содержащий на конце цепи звено ВИ, присоединяет молекулы МК в 3 раза быстрее, чем «свои» молекулы.

Так как произведение констант ( $r_1 \cdot r_2 \approx 0,17$ ) меньше единицы, можно считать, что данная пара мономеров проявляет склонность к чередованию мономерных звеньев.

Подставляя найденные значения констант сополимеризации в систему уравнения Уолла и Медведева, можно вычислить внутримолекулярное распределение звеньев обоих мономеров в макромолекуле [10]. Из рис. 3 видно, что вероятность образования структур ВИ — ВИ или МК — МК принимает значение 0,5 только тогда, когда мольная доля сомономера невелика. Во всех остальных соотношениях возрастает вероятность образования структур ВИ — МК и МК — ВИ, что связано с предпочтительным присоединением к «чужому» радикалу в реакции роста кинетической цепи. Такое поведение ионогенных мономеров можно объяснить образованием Н-связи на конце растущего макрорадикала.

Исходя из полученных данных, можно полагать, что в условиях реакции, по-видимому, блоки большой длины в макроцепи не образуются. Параметр блочности  $R$ , связанный с вероятностью появления соответствующих диад, характеризует число последовательности одинаковых звеньев на 100 звеньев в макроцепи. Его можно выразить через относительную активность сомономеров по уравнению Харвуда [11]

$$R = \frac{200}{2 + r_1 x + r_2 / x},$$

где  $x = [M_1]/[M_2]$ .

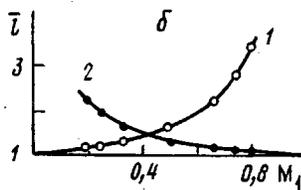
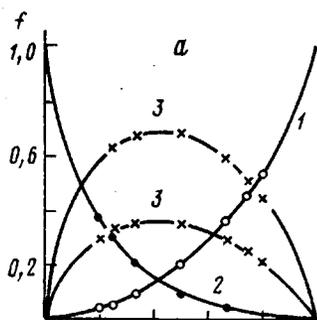


Рис. 3

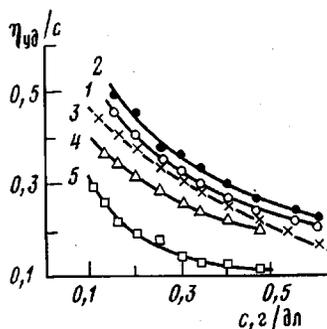


Рис. 4

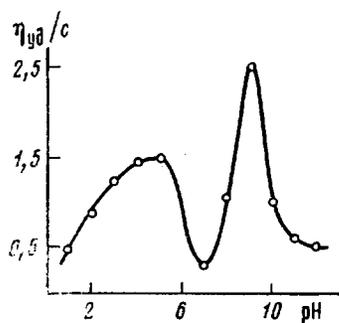


Рис. 5

Рис. 3. Вероятность образования структур  $f$  (а) и их длина  $\bar{l}$  (б) в макромолекуле сополимера ВИ — МК в зависимости от мольной доли ВИ ( $M_1$ ): 1 —  $M_1-M_1$ , 2 —  $M_2-M_2$ , 3 —  $M_1-M_2$ ,  $M_2-M_1$

Рис. 4. Концентрационная зависимость  $\eta_{уд}/c$  водных растворов при 30° для образцов сополимеров ВИ — МА (1, 2) и ВИ — МК (3-5), содержащих 58,2 (1); 63,8 (2); 69,3 (3); 55,2 (4) и 45,1 мол.% ВИ (5)

Рис. 5. Зависимость  $\eta_{уд}/c$  водных растворов сополимера ВИ — МК (45,8 мол.% ВИ) от рН;  $c=0,25$  г/дл, 25°

Высокие значения, полученные для  $R$  (табл. 1), являются подтверждением сделанного вывода о том, что блоки одинаковых мономерных звеньев в макроцепи отсутствуют. Образование коротких блоков ВИ — ВИ становится возможным лишь тогда, когда концентрация МК в реакционной смеси очень мала.

Относительная активность ионогенных мономеров, как и микроструктура сополимеров, зависит от специфического взаимодействия между ионогенными группами сомономеров. Рост скорости присоединения МК в присутствии ВИ в реакционной смеси, возможно, связан с образованием Н-связи типа  $-\text{COOH} \dots \text{N} <$ , наличие которой подтверждено методами ИК-спектроскопии и вискозиметрии. Поскольку карбоксильная группа является сильным донором, имидазольная группа взаимодействует именно с  $\text{COOH}$ -группами, образуя комплексы состава 3:2 (результаты детального изучения влияния Н-связей на сополимеризацию ВИ с МК будут опубликованы отдельно).

Гидродинамические исследования растворов сополимеров разных составов показали (рис. 4), что приведенная вязкость полимерных растворов увеличивается с разбавлением. Это объясняется так называемым «полиэлектролитным набуханием», что связано с конформационным состоянием макромолекулярного полииона. Доказательством амфотерного характера полиэлектролита является зависимость вязкости от рН растворов (рис. 5),

которая имеет два максимума: при рН 4–5 и 9. Видно, что вязкость имеет сравнительно низкие значения в кислой области и высокие — в щелочной, что обусловлено образованием более компактных конформационных структур, стабилизированных Н-связью между азотом имидазольного цикла и карбоксилем кислоты. В щелочной области макромолекулы разворачиваются в результате электростатического отталкивания диссоциированных карбоксильных групп.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев В. С., Гавурина Р. К. *Высокомолек. соед.*, 1964, т. 6, № 7, с. 1161.
2. Лебедев В. С., Гавурина Р. К. *Высокомолек. соед.*, 1964, т. 6, № 8, с. 1353.
3. Васильева Е. М., Гавурина Р. К. *Высокомолек. соед.*, 1966, т. 8, № 4, с. 713.
4. Лебедев В. С., Логинова А. Н., Гавурина Р. К. *Высокомолек. соед.*, 1964, т. 6, № 7, с. 1174.
5. Maneske G., Schlegel R. *Makromolek. Chem.*, 1978, В. 179, № 1, S. 19.
6. Overberger C. G., Maki H. *Macromolecules*, 1970, v. 3, № 2, p. 214.
7. Консулов В. Б., Пирулева Ю. Г. Тез. докл. VII Междунар. симп. «Полимеры-80». Варна, 1980.
8. Консулов В. Б., Пирулева Ю. Г., Мирчева В., Младенов Ив. Докл. БАН, 1980, т. 33, № 6, с. 807.
9. Еврилев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. *Высокомолек. соед. А*, 1969, т. 11, № 8, с. 1670.
10. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. *Макромолекулярные реакции*. М.: Химия, 1977.
11. Harwood H. J., Ritchey W. M. *J. Polymer Sci. B*, 1964, v. 2, № 6, p. 601.

Высший педагогический институт,  
Шумен, Болгария

Поступила в редакцию  
30.XII.1981

УДК 541(64+127)

### КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА В АМОРФНОЙ ФАЗЕ ТВЕРДОГО ПОЛИКАПРОАМИДА

*Мизеровский Л. Н., Кузнецов А. К., Базаров Ю. М.,  
Быков А. Н.*

Капролактама вследствие обратимости реакции полимеризации в принципе не может быть нацело превращен в поликапроамид (ПКА), хотя существует технологически приемлемая температурная область (443–483 К), в которой равновесная степень завершенности реакции по мономеру достигает 97–98% вместо 90–93% при обычных (513–543 К) условиях синтеза волокнообразующего полимера [1].

Однако отсутствие в литературе каких-либо сведений относительно кинетики и механизма полимеризации капролактама ниже температуры плавления ПКА (493 К) исключает в настоящее время возможность однозначного ответа на вопрос о практической целесообразности разработки технологического процесса, включающего стадию твердофазной дополимеризации мономера.

Цель настоящей работы — выяснение формально-кинетических закономерностей полимеризации капролактама, растворенного в аморфной фазе твердого ПКА, полученного гидролитической полимеризацией мономера в присутствии различных количеств воды.

Основываясь на данных, полученных в работе [2], можно предположить, что центрами роста цепи при полимеризации капролактама в рассматриваемых условиях могут быть свободные ионы ( $-\text{NH}_3^+$  и  $-\text{COO}^-$ )