

УДК 66.095.26+678.746

**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
N-ВИНИЛТЕТРАГИДРОФТАЛИМИДОВ**

*А. Ф. Николаев, М. Э. Розенберг, С. Я. Желобаева*

В литературе описан ряд работ по синтезу N-винилимидов различных двухосновных кислот [1, 2]. Поливинилимиды предложено использовать для создания теплостойких пластмасс, ионообменных смол и применять в качестве исходных продуктов для получения поливиниламина и его производных. Однако исследования реакции полимеризации проведены лишь для N-винилимидов фталевой и янтарной кислот [3—5] и за исключением одной работы [5] не имеется каких-либо данных о кинетике полимеризации N-винилимидов. Наше внимание привлекли N-винил-*цис*-1,2,3,6-тетрагидрофталимид (ВТГФИ) и N-винил-4-метил-*цис*-1,2,3,6-тетрагидрофталимид (ВМТГФИ). Представлялось интересным проследить влияние второй двойной связи, расположенной в кольце боковой группы мономера, на кинетику полимеризации таких соединений.

**Экспериментальная часть**

Исходные вещества. N-Винил-*цис*-1,2,3,6-тетрагидрофталимид после пятикратной перекристаллизации из этилового спирта имел т. пл. 90° (по литературным данным [2] т. пл. 90°). N-Винил-4-метил-*цис*-1,2,3,6-тетрагидрофталимид синтезировали по методике [1], исходя из ангидрида 4-метил-*цис*-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты, очищали пятикратной перекристаллизацией из изопропилового спирта, т. пл. 64°. Перекись бензоила после трехкратного пересаживания из хлороформа в метанол содержала 99,9% активной части. Динитрил азоизомасляной кислоты трижды перекристаллизовывали из абсолютного метанола, т. пл. 103°. Дихлорэтан и метанол перед употреблением очищали, сушили и перегоняли. Их константы соответствовали литературным данным.

Методика полимеризации ВТГФИ и ВМТГФИ. В очищенные стеклянные ампулы емкостью 15 мл загружали определенные количества растворов мономеров и инициаторов в дихлорэтано. После охлаждения их содержимого смесью сухого льда с ацетоном ампулы вакуумировали и трижды промывали сухим азотом, очищенным от кислорода, а затем запаивали. Полимеризацию проводили в термостате, температура в котором поддерживалась с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . Через определенные промежутки времени содержимое ампул выливали в метанол, ампулы несколько раз промывали растворителем для выделения остатка продукта, и полимер очищали от непрореагировавшего мономера двукратным пересаживанием из дихлорэтана в метанол. Полимер сушили в вакууме (5 мм) до постоянного веса при 20°.

Таблица 1

**Полимеризация ВТГФИ и ВМТГФИ в дихлорэтано**

Мономер	Инициатор	$k_{70} \cdot 10^3$ , сек <sup>-1</sup>	$k_{80} \cdot 10^3$ , сек <sup>-1</sup>	$k_{90} \cdot 10^3$ , сек <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^{-15}$	E, ккал/моль
ВТГФИ	ПВ	1,13	3,54	9,82	0,925	28,150
ВТГФИ	АН	1,72	5,24	16,16	0,629	27,580
ВМТГФИ	ПВ	1,13	3,64	10,15	0,935	28,150

Предварительные опыты показали, что при полимеризации ВТГФИ в блоке при 90° получаются нерастворимые продукты, которые невозможно полностью очистить от мономера. Поэтому кинетика полимеризации в блоке была изучена на примере ВМТГФИ в присутствии перекиси бензоила (ПБ) при 65° (рис. 1).

Полимеризацию в растворе проводили при 70, 80 и 90° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (АН) и ПБ. Концентрации мономеров брали в пределах 0,7—1,4 моль/л, а инициаторов — 0,7—2,8·10<sup>-2</sup> моль/л. Выход полимера в зависимости от концентрации инициатора и времени представлен на рис. 2.

На основании этих данных графическим методом были определены показатели степени концентрации инициатора в уравнении скорости полимеризации (рис. 3). Оказалось, что в присутствии ПБ порядок реакции по инициатору в случае полимеризации ВМТГФИ в блоке и в растворе и ВТГФИ в растворе равен 1,0, а в присутствии АН при полимеризации ВТГФИ в растворе — 0,9. Показатель степени концентрации мономера, определенный аналогичным способом, оказался во всех случаях равным 1,5. Таким образом, уравнение скорости полимеризации ВТГФИ и ВМТГФИ в растворе имеет вид:

$$v = k[M]^{1.5}[I],$$

где [M] — концентрация мономера, [I] — концентрация инициатора.

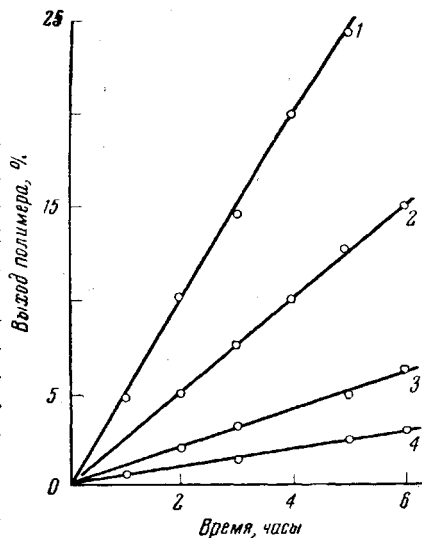


Рис. 1. Полимеризация ВМТГФИ в блоке при 65°. Концентрации ПБ (моль/л): 1 — 2,590 · 10<sup>-2</sup>; 2 — 1,295 · 10<sup>-2</sup>; 3 — 0,518 · 10<sup>-2</sup>; 4 — 0,259 · 10<sup>-2</sup>.

Таблица 2

Влияние условий полимеризации на характеристическую вязкость растворов полимеров ВМТГФИ в метилхлориде при 20°

Температура полимеризации, °С	Продолжительность полимеризации, часы	Концентрация		Характеристическая вязкость
		ВМТГФИ, моль/л	ПБ, моль/л · 10 <sup>2</sup>	
65	5,0	—	0,259	0,143*
65	5,0	—	0,518	0,134*
65	5,0	—	1,295	0,120*
65	4,0	—	2,590	0,109*
70	1,5	1,250	1,370	0,041
70	1,5	0,903	0,992	0,040
70	1,5	0,708	0,778	0,038
80	1,5	1,250	0,953	0,037
80	1,5	1,250	1,370	0,035
80	1,5	1,250	1,876	0,033
90	1,0	1,250	1,370	0,029

\* Полимеризация в блоке.

Зависимость скорости полимеризации мономеров от температуры представлена на рис. 4, из которого вычислены значения  $k_0$  и  $E$  (табл. 1) уравнения Аррениуса  $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$ .

Полимеры ВТГФИ и ВМТГФИ растворяются в дихлорэтане, метилхлориде, диметилформамиде. Полимеры, полученные при большой глубине

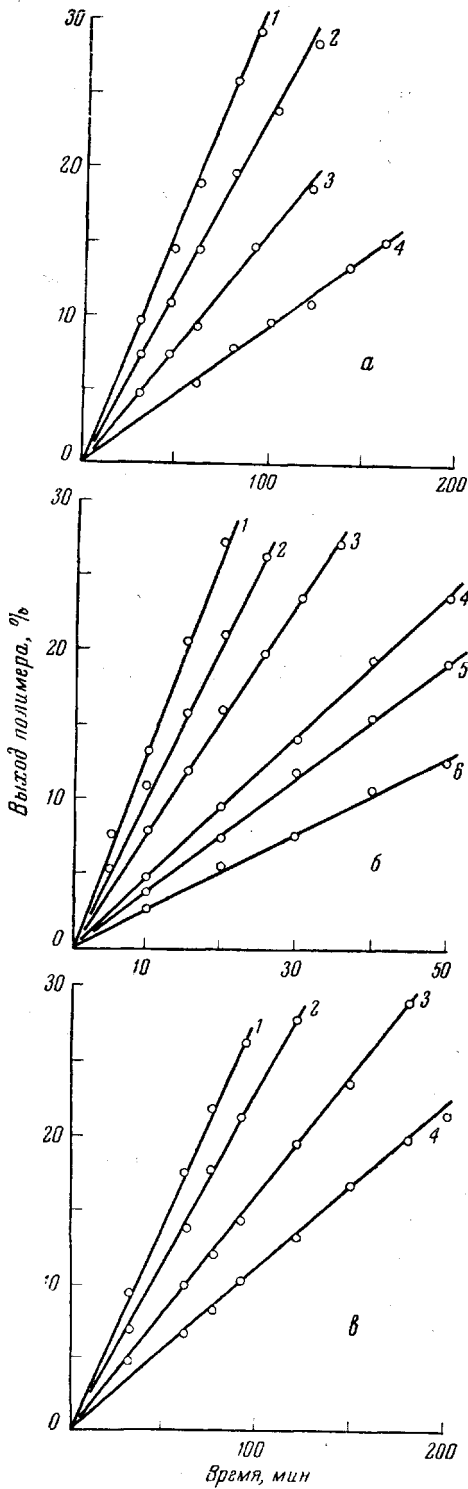


Рис. 2

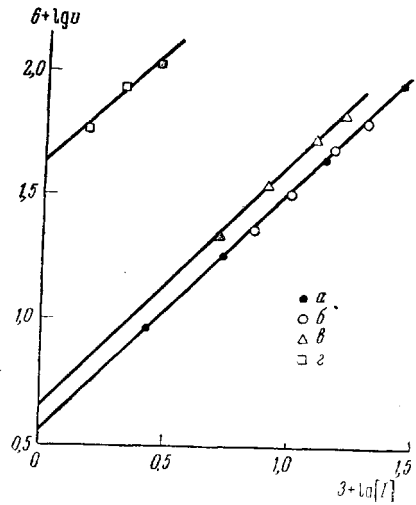


Рис. 3. Определение показателя степени концентрации инициатора в уравнении скорости реакции:

а — ВМТГФИ в блоке, инициатор ПБ, 65°;  
 б — ВМТГФИ в дихлорэтане, инициатор ПБ, 80°;  
 в — ВТГФИ в дихлорэтане, инициатор ПБ, 80°;  
 г — ВТГФИ в дихлорэтане, инициатор АН, 70°

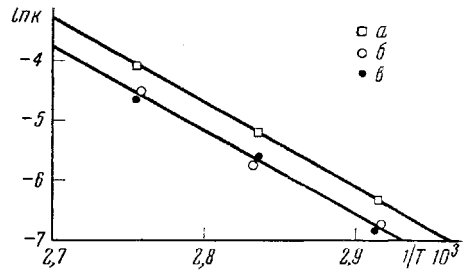


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации ВТГФИ и ВМТГФИ от температуры: а — ВТГФИ, инициатор АН; б — ВМТГФИ, инициатор ПБ; в — ВТГФИ, инициатор ПБ

Рис. 2. Полимеризация ВТГФИ и ВМТГФИ в дихлорэтане: а — [ВТГФИ] = 1,360 моль/л 80°;  
 [ПБ] (моль/л): 1 —  $1,550 \cdot 10^{-2}$ ; 2 —  $1,168 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $0,778 \cdot 10^{-2}$ ; 4 —  $0,504 \cdot 10^{-2}$ ;  
 б — [ВТГФИ] = 1,343 моль/л;  
 [АН] (моль/л): 1 —  $2,77 \cdot 10^{-2}$ , 80°; 2 —  $2,03 \cdot 10^{-2}$ , 80°; 3 —  $1,43 \cdot 10^{-2}$ , 80°; 4 —  $2,77 \cdot 10^{-2}$ , 70°; 5 —  $2,03 \cdot 10^{-2}$ , 70°; 6 —  $1,43 \cdot 10^{-2}$ , 70°;  
 в — [ВМТГФИ] = 1,250 моль/л, 80°;  
 [ПБ] (моль/л): 1 —  $1,876 \cdot 10^{-2}$ ; 2 —  $1,370 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $0,953 \cdot 10^{-2}$ ; 4 —  $0,685 \cdot 10^{-2}$

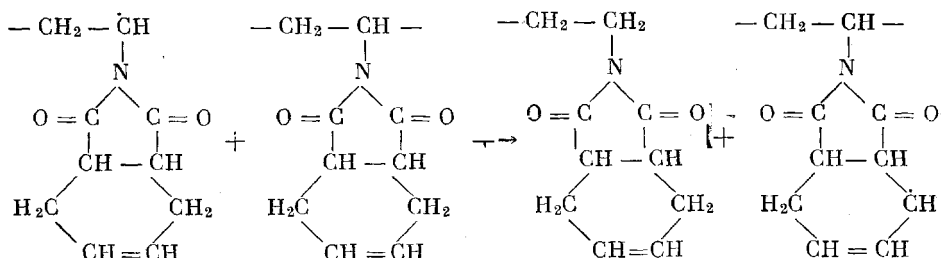
превращения, как правило, не растворимы. При хранении на воздухе или нагревании их растворимость также уменьшается. Поливинилтетрагидрофталимиды не размягчаются при нагревании до 250° и лишь слегка желтеют.

Вязкости растворов полимеров в метиленхлориде определяли вискозиметром Убеллоде при 20°; зависимость «приведенная вязкость — концентрация» представляла собой прямую линию.

Как видно из табл. 2, вязкость растворов полимеров ВМТГФИ не обнаруживает обычной зависимости от концентрации инициатора, мономера и температуры. При увеличении концентрации инициатора в 10 раз (полимеризация в блоке) характеристическая вязкость полимера падает лишь на 0,03.

Низкие значения характеристической вязкости свидетельствуют, по-видимому, о невысоком молекулярном весе полимеров.

Выявленная зависимость скорости полимеризации N-винилтетрагидрофталимидов от концентрации инициатора говорит о сложном механизме этой реакции и позволяет считать, что доля бимолекулярного обрыва растущих цепей значительно уменьшена. Причины отступления от обычного механизма полимеризации следует искать в особенностях строения молекулы мономера. В циклогексеновом кольце молекулы ВТГФИ 3-й и 6-й атомы углерода находятся в аллильном положении по отношению к двойной связи, а так как подвижность атома водорода у аллильного атома углерода весьма велика, метиленовые группы кольца должны активно участвовать в реакции передачи цепи. Но в результате отрыва атома водорода от метиленовой группы образуется радикал, у которого неспаренный электрон углеродного атома сопряжен с двойной связью; поэтому этот радикал обладает повышенной стабильностью и его образование приводит к обрыву кинетической цепи по схеме:



По такому же механизму происходит обрыв кинетической цепи с участием циклогексенового кольца мономера.

Аналогичная зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора наблюдалась при полимеризации аллилацетата [6] вследствие образования стабильного ацетоксалиллильного радикала. Для аллилацетата характерно также получение низкомолекулярных продуктов при полимеризации и незначительное изменение молекулярного веса полимера при большом изменении начальной концентрации инициатора [7].

Сравнение констант скорости реакции и энергии активации процесса показывает, что введение метильной группы в циклогексеновое кольцо практически не сказывается на активности мономера в реакции гомополимеризации. Полимеризация ВТГФИ в присутствии АН протекает в 1,5 раза быстрее, чем в присутствии ПБ.

### Выводы

1. Кинетическое уравнение для скорости полимеризации ВМТГФИ в блоке в присутствии перекиси бензоила и ВТГФИ и ВМТГФИ в дихлорэтане в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты имеет вид  $v = k[M]^{1,5}[I]$ .

2. Введение метильной группы в циклогексеновое кольцо не отражается на активности мономера.

3. Полимеры ВТГФИ и ВМТГФИ не размягчаются при нагревании до 250°; при длительном хранении на воздухе или нагревании они теряют способность растворяться в органических растворителях.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
21 XI 1963

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1235.
2. H. Hopff, Bull. Soc. Chim. France, 1958, 1283.
3. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, М. Э. Розенберг, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 968.
4. P. C. Schlumbohm, Beitrag zur Polymerisation des N-Vinylsuccinimids, Juris-Verlag, Zürich, 1960.
5. J. Ciernic, L. Ambrož, J. Frejka, Chem. průmysl., 7, 509, 1957.
6. P. Bartlett, R. Altschul, J. Amer. Chem. Soc., 67, 812, 1945.
7. I. Sakurada, G. Takahashi, Chem. High Polymers (Japan), 14, 151, 1957.

#### POLYMERIZATION KINETICS OF N-VINYLTETRAHYDROPHthalIMIDES

*A. F. Nikolaev, M. E. Rosenberg, S. Ya. Zhelobaeva*

#### Summary

The polymerization of N-vinyl-*cis*-1,2,3,6-tetrahydrophthalimide and N-vinyl-4-methyl-*cis*-1,2,3,6-tetrahydrophthalimide in block and in dichloroethane in the presence of benzoyl peroxide and azobisisobutyronitrile has been investigated at 70–90°. The reaction rate is proportional to the initiator concentration, which is evidence of the absence of bimolecular chain termination. The molecular weight of the polymers is practically independent of the concentration of monomer and initiator or of the temperature. The termination mechanism proposed involves the formation of non-reactive radicals with chain transfer via the monomer or polymer. The incorporation of a methyl group into the cyclohexenic ring does not affect the monomer activity.