

УДК 541.64+678.746

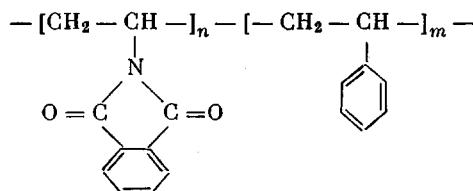
**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛФТАЛИМИДА  
И СТИРОЛА В БЛОКЕ**

***A. Ф. Николаев, М. Н. Терещенко***

N-Винилфталимид, синтез которого может быть осуществлен доступным способом [1], легко образует полимер с высокой температурой размягчения ( $240-250^\circ$ ) и сополимеризуется с ненасыщенными соединениями, проявляя в некоторых случаях высокую активность (например, при сополимеризации с винилацетатом) [2].

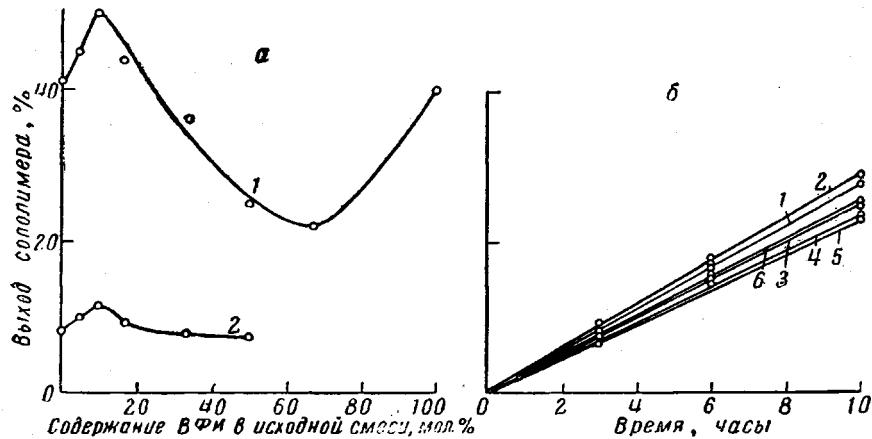
В патентной литературе по сополимеризации N-ванилфталимида со стиролом [3, 4] указывается, что сополимеры имеют повышенную теплостойкость. Других сведений о сополимеризации N-ванилфталимида со стиролом и о свойствах сополимеров в литературе не имеется. Поэтому нам представлялось необходимым сперва изучить закономерности реакции сополимеризации указанных мономеров, прежде чем сделать вывод о возможности получения сополимеров технического назначения.

Строение сополимеров ванилфталимида и стирола может быть представлено следующим образом:



**Скорость сополимеризации.** Сополимеризацию ванилфталимида (ВФИ) и стирола в блоке проводили при  $65$  и  $85^\circ$  в присутствии  $0,5\%$  перекиси бензоила. Результаты опытов, приведенные на рис. 1, а, показывают, что скорость образования сополимера в сильной степени зависит от температуры реакции и состава исходной смеси. За 3 часа выход сополимера при сополимеризации смеси мономеров, взятых в эквимолярном соотношении, при  $65^\circ$  составляет  $8\%$ , а при  $85^\circ$  — в три раза выше. В еще большей степени эта разница наблюдается при содержании  $10$  мол. % ВФИ в исходной смеси (см. рис. 1, а) — при  $65^\circ$  выход сополимера достигает  $10\%$ , а при  $85^\circ$  —  $50\%$ . При одних и тех же условиях реакции скорость сополимеризации определяется составом смеси мономеров и особенно заметно это наблюдается при температуре реакции, равной  $85^\circ$ . Смесь стирола с небольшим количеством ВФИ (до  $10$  мол. %) полимеризуется быстрее, чем чистый стирол. Увеличение содержания ВФИ в исходной смеси до  $65$  мол. % приводит к понижению скорости реакции, а при дальнейшем повышении содержания ВФИ выход сополимера вновь возрастает.

При  $65^{\circ}$  это явление до конца не удалось проследить, так как при этой температуре ВФИ ограниченно растворяется в стироле (не более 55 мол. %). Замедляющее действие ВФИ на скорость сополимеризации нами также наблюдалось для его смесей с винилацетатом [2]. Так как скорость роста и химический состав макромолекул сополимера ВФИ и стирола определяется почти исключительно конкуренцией между четырьмя различными реакциями роста цепи, то можно предположить, что при небольшом содержании ВФИ скорость реакции в основном определяется скоростью взаимодействия ВФИ и стирола с растущей цепью, содержащей



Зависимость выхода сополимера винилфталимида и стирола: а — от содержания винилфталимида в исходной смеси:

1 —  $85^{\circ}$ ; 2 —  $65^{\circ}$

б — от продолжительности реакции сополимеризации при  $65^{\circ}$

Молярное соотношение стирол: винилфталимид: 1 — 20 : 1; 2 — 10 : 1; 3 — 5 : 1; 4 — 2 : 1; 5 — 1 : 1; 6 — 1 : 0

радикал стирола. В меньшей степени скорость реакции зависит от скорости взаимодействия ВФИ и стирола с полимерной цепью, оканчивающейся радикалом винилфталимида, вследствие незначительной концентрации ВФИ в смеси.

При большем содержании ВФИ в исходной смеси мономеров (более 10 мол. %) скорость сополимеризации понижается вследствие того, что значение реакции стирола с радикалом стирола, как наиболее быстрой из четырех реакций роста, уменьшается и в большей степени преобладает реакция растущих радикалов стирола и винилфталимида с ВФИ.

При значительном содержании ВФИ в смеси (более 67 мол. %) скорость образования сополимера снова возрастает в результате преобладания реакции ВФИ с растущей цепью, оканчивающейся радикалом винилфталимида; значение остальных реакций невелико вследствие недостаточного содержания стирола в реакционной смеси. Теоретическое рассмотрение активности мономеров и радикалов стирола и винилфталимида позволяет сделать вывод, что радикал стирола вследствие эффекта сопряжения будет менее активным, чем радикал винилфталимида, а мономер стирола — более активным, чем мономер ВФИ.

Увеличение продолжительности реакции сополимеризации до 10 час. (см. рис. 1, б) способствует повышению выхода сополимера, но общая скорость реакции в блоке все же невелика и за 10 час. при  $65^{\circ}$  выход сополимера не превышает 30%.

**Константы сополимеризации.** Определение констант сополимеризации проводили графическим методом по данным опытов представленных в табл. 1. Найденные значения констант сополимеризации

$r_1 = 8,3 \pm 0,3$  (для стирола) и  $r_2 = 0,075 \pm 0,03$  (для ВФИ) указывают на то, что в реакции сополимеризации наиболее активным компонентом является стирол, поскольку он присоединяется к своему собственному радикалу и радикалу винилфталимида значительно быстрее, чем ВФИ к собственному радикалу и радикалу стирола.

У данной пары мономеров наблюдается небольшой эффект чередования, что видно из произведения констант сополимеризации  $r_1 \cdot r_2 = 0,613$ .

Таблица 1

Исходные данные для расчета констант сополимеризации стирола ( $M_1$ ) и винилфталамида ( $M_2$ )

Взято мономеров, моли $10^{-2}$		Выход сополимера, %	Содержание азота в сополимере, %	Не прореагировало мономеров, моли $10^{-2}$	
$M_1$	$M_2$			$M_1$	$M_2$
1,4540	0,2867	8,88	0,31	1,2897	0,2828
1,0580	0,5224	7,71	0,73	0,9227	0,5143
1,0500	0,5258	7,97	0,80	0,9216	0,5177
0,9035	0,7206	5,73	1,14	0,7995	0,7103
0,7144	0,7178	3,85	1,35	0,6532	0,7104
0,4399	0,8910	4,17	2,32	0,3827	0,8772
0,5594	0,8273	9,93	1,98	0,4145	0,7990
0,3912	0,9307	9,40	2,78	0,2716	0,8931
0,3121	0,9620	9,70	3,25	0,2012	0,9172
0,2412	1,0070	9,61	3,76	0,1427	0,9555
0,2235	1,018	9,42	3,995	0,1323	0,9692

Одной из причин этого эффекта является все же недостаточное различие в полярности мономеров и радикалов. Расчет удельной активности винилфталамида  $Q_2$  и полярности его радикала  $e_2$  производили по методу Алfreя и Прайса [5] при использовании значения для стирола  $Q_1 = 1$  и  $e_1 = -0,8$ . Они оказались следующими:  $Q_2 = 0,21$  и  $e_2 = -1,49$ . Небольшая величина  $Q_2$  ВФИ свидетельствует о том, что эффект сопряжения двойной связи через атом азота с карбонильными группами невелик. Отрицательное значение  $e_2$  показывает, что фталимидная группа, видимо, за счет неспаренных электронов атома азота, является электронодонорной.

Свойства сополимеров. Сополимеры, содержащие небольшое количество ВФИ (до 10 мол. %), растворяются в тех же растворителях, что и полистирол, но по мере обогащения ВФИ их растворимость ухудшается и постепенно они становятся нерастворимыми в этих растворителях. Сополимеры, в которых содержание ВФИ велико (более 33 мол. %), растворяются в метиленхлориде, хлороформе, дихлорэтане, пиридине и не растворяются в углеводородах жирного ряда, спиртах, простых и сложных эфирах, кетонах, муравьиной и уксусной кислотах не только при 20°, но и при нагревании до 70°.

Характеристическая вязкость сополимеров, полученных полимеризацией смеси мономеров в блоке при 85° в присутствии 0,5% перекиси бензоила, определенная из значений вязкости растворов в метиленхлориде, находится в пределах 0,13—0,27 дЛ/г при содержании ВФИ в сополимере до 15 мол. % и постепенно повышается до 0,46 для поливинилфталамида. Полистирол, полученный в аналогичных условиях, имел характеристическую вязкость 0,18.

Температура стеклования, теплостойкость по Вика и температура размягчения сополимеров возрастают, а водостойкость, предел прочности при изгибе, удельная ударная вязкость понижаются по мере увеличения содержания в сополимерах ВФИ (см. табл. 2). Можно сделать вывод, что добавление ВФИ к стиролу до 50 мол. % позволит получить сополимеры с теплостойкостью, превышающей теплостойкость полистирола на 20—60°, и с

удовлетворительными механическими свойствами. Более высокое содержание ВФИ в сополимерах (свыше 50 мол. %) приводит к резкому падению механических свойств. Приведенные данные (см. табл. 2) относятся к сополимерам сравнительно невысокого молекулярного веса (характеристическая вязкость не превышает 0,22 дл/г) и поэтому задачей дальней-

Таблица 2

Свойства сополимеров винилфталимида и стирола

Свойства	Содержание винилфталимида в сополимере, мол. %		
	до 33	до 50	до 67
Характеристическая вязкость, дл/г	0,21	0,22	0,16
Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	1,12	1,18	1,24
Температура стеклования, °С	101	130	145
Теплостойкость по Вика, °С	116	150	185
Температура начала размягчения, °С	155	190	220
Предел прочности при изгибе по Динстату, кГ/см <sup>2</sup>	320—345	350—360	220—240
Удельная ударная вязкость по Дин- стату, кГ см/см <sup>2</sup>	2,5—3,0	2,5—3,0	0,8—1,0
Твердость по Викерсу, кГ/мм <sup>2</sup>	19—20	21—22	21—22
Водоупоглощение, %	0,08	0,25	0,35
Бензинопоглощение, %	0,44	0,14	0,11

шего исследования является разработка условий получения сополимеров в растворе, суспензии или эмульсии высокого молекулярного веса и с повышенными механическими свойствами.

### Экспериментальная часть

**Исходные продукты.** ВФИ был синтезирован и очищен по описанной методике [1]. Стирол перед употреблением подвергали двухкратной перегонке в вакууме. Для работы использовали фракцию, кипящую в пределах 46—47°/17—18 мм,  $n_D^{20}$  1,547 и  $d_{20}^{20}$  0,906. Перекись бензоила после переосаждения из раствора в хлороформе в охлажденный метанол, отделения от раствора и сушки в вакууме имела чистоту 99,5%.

**Проведение сополимеризации.** ВФИ и стирол, взятые в определенном соотношении, вместе с перекисью бензоила помещали в стеклянные ампулы и после запайки нагревали в водяном термостате при 65 или 85° в течение определенного времени, но не более 10 час.

**Выделение и очистка сополимеров.** Сополимеры, выгруженные из ампул, растворяли в метиленхлориде и осаждали в метиловый спирт. После двухкратного переосаждения, отделения от растворителей и сушки сополимеры анализировали на содержание азота (по Дюма). По результатам анализа рассчитывали состав сополимера.

### Выводы

- Изучены условия получения сополимеров N-винилфталимида и стирола в блоке в присутствии перекиси бензоила.
- Рассчитаны константы сополимеризации  $r_1 = 8,3$  (стирол) и  $r_2 = 0,075$  (винилфталимид) и найдены значения полярности и удельной активности винилфталимида ( $e = -1,49$  и  $Q = 0,21$ ).
- Определены физико-механические свойства сополимеров, содержащих до 33, 50 и 67 мол. % винилфталимида и имеющих характеристическую вязкость в пределах 0,16—0,22 дл/г.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
29 XII 1962

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН ССОР, Отд. хим. н., 1957, 1235.
  2. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая, Н. А. Воронова, Э. Р. Родина, Высокомолек. соед., 4, 1053, 1962.
  3. W. Handford, H. Stevenson, Пат. США 2234905, 1941; Chem. Abstrs., 35, 3267, 1941.
  4. W. Hanford, H. Stevenson, Пат. США 2276840, 1942; Chem. Abstrs., 36, 4637, 1942.
  5. T. Alfrey, J. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
- 

## BLOCK COPOLYMERIZATION OF N-VINYLPHTHALIMIDE AND STYRENE

*A. F. Nikolaev, M. N. Tereshchenko*

### Summary

N-Vinylphthalimide-styrene copolymers have been produced by block copolymerization and some correlations underlying their formation have been established. The reaction temperature and the monomer ratio were found to exert an appreciable influence on the copolymerization process. The monomer reactivity constants  $r_1 = 8,3$  (styrene) and  $r_2 = 0,075$  (vinylphthalimide) bore witness to the high activity of styrene. The solubility, intrinsic viscosity, thermal stability and other physicomechanical properties of the copolymers have been determined. It has been shown that the thermal stability is considerably augmented with increase in their N-vinylphthalimide content.