

УДК 66.095.26+678.746

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА*Н. В. Даниэль, А. Ф. Николаев*

Кинетика радикальной полимеризации N-винилсукциниамида не изучена. Данные работы [1] по полимеризации N-винилсукциниамида (ВСИ) в твердой фазе не могут быть обсуждены с точки зрения классической теории свободнорадикальных процессов, так как известно, что при такой полимеризации не соблюдаются условия квазистационарного состояния и отсутствует свободная диффузия реагирующих молекул в реакционной среде. В работах [2—4], где описана полимеризация ВСИ в блоке, растворе и суспензии, было установлено, что полимер, полученный в блоке, не растворяется в органических растворителях, видимо, из-за вторичных процессов, приводящих к разветвлению полимерных цепей и их частичной спшивке [2]. Поэтому было необходимо изучить кинетику радикальной полимеризации ВСИ и определить константы передачи цепи через мономер и некоторые растворители.

Экспериментальная часть

ВСИ, полученный по методике [5], был трижды перекристаллизован из воды и имел т. пл. 48,5°. Перекись бензоила (ПБ) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перед употреблением дважды переосаждали из метанола и сушили при 20° (10 мм).

Полимеризацию ВСИ в блоке проводили в стеклянных ампулах емкостью 25 мл, которые после загрузки требуемого количества мономера и инициатора, трехкратного вакуумирования и продувки очищенным азотом запаивали в атмосфере азота.

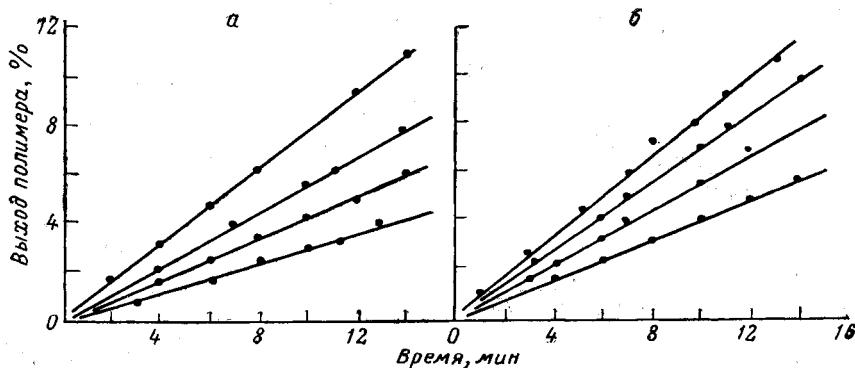


Рис. 1. Кинетика полимеризации ВСИ при 55°, при содержании инициатора 0,01, 0,02, 0,03 и 0,04 вес.% к мономеру:
а — в присутствии ПБ, б — в присутствии ДАК

При полимеризации в растворе, ампулы, содержащие по 5 мл раствора мономера в свежеперегнанном дихлорэтане или уксусной кислоте с соответствующим количеством инициатора, замораживали при -78° и после вакуумирования заполняли азотом. Эти операции трижды повторяли. После 10—15%-ной конверсии полимеризацию ВСИ обрывали быстрым охлаждением ампул сухим льдом.

Таблица 1

Полимеризация N-винилсукцинимида в блоке при 55°

| Концентрация | | Скорость полимеризации | | $k \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹ | [η] (в хлороформе при 20°), см ³ /г | $\frac{1}{P} \cdot 10^4$ | $C_m \cdot 10^4$ |
|---|----------------------------------|------------------------|--|---|--|--------------------------|------------------|
| инициатора, моль·л ⁻¹ ·10 ⁻⁴ | мономера моль·л ⁻¹ | %/мин ⁻¹ | моль·л ⁻¹ · сек ⁻¹ ·10 ⁴ | | | | |
| Инициатор — перекись бензоила | | | | | | | |
| 4,7730 | 9,241 | 0,3076 | 4,740 | 0,002347 | 325,0 | 1,03 | |
| 9,5460 | 9,241 | 0,4285 | 6,601 | 0,002312 | 290,7 | 1,20 | 0,55 |
| 14,319 | 9,241 | 0,5571 | 8,580 | 0,002456 | 261,6 | 1,45 | |
| 19,092 | 9,241 | 0,6178 | 9,509 | 0,002354 | 225,0 | 1,65 | |
| Инициатор — динитрил азотомасляной кислоты | | | | | | | |
| 7,062 | 9,241 | 0,4214 | 6,491 | — | 275 | 1,248 | |
| 14,084 | 9,241 | 0,5714 | 8,799 | 0,002536 | 255 | 1,348 | 0,55 |
| 21,126 | 9,241 | 0,7000 | 10,780 | 0,002540 | 240 | 1,473 | |
| 28,168 | 9,241 | 0,8250 | 12,710 | 0,002588 | 220 | 1,645 | |

Полученные полимеры растворяли в дихлорэтане, осаждали внесением раствора в этиловый спирт, осадок переносили на заранее взвешенные фильтры, промывали спиртом, сушили при 20° (5 мин) до постоянного веса и определяли выход полимера. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелоде в растворе в хлороформе при концентрации 0,1—0,4 г/100 мл. Коэффициент полимеризации нефракционированного полимера рассчитывали по уравнению [3]:

$$[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-2} M^{0,82} \text{ см}^3/\text{г}. \quad (4)$$

Обсуждение результатов

Полимеризация ВСИ в блоке протекает в сильно вязкой среде, определяемой исходной вязкостью расплава; при 55° вязкость ВСИ составляет 4,25 стуаз. По мере образования полимера вязкость реакционной смеси быстро возрастает и почти с самого начала реакции наблюдается гель-эффект. В связи с этим область измерения скоростей реакции не превышала конверсии, равной 10%. Кинетика полимеризации ВСИ, инициированная ПБ и ДАК при 55°, представлена на рис. 1, а расчетные данные о константе скорости реакции и коэффициенте полимеризации приведены в табл. 1.

Из рис. 2 видно, что скорость процесса полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5. Несмотря на ограниченную возможность измерения конверсии в пределах 7—8%, все же удалось для начальной стадии полимеризации определить зависимость средней длины полимерных цепей от скорости процесса (рис. 3). В интервале изучаемых концентраций она является линейной, что свидетельствует, как известно из [6], об отсутствии передачи цепи через инициатор и выражается эмпирическим уравнением [7]:

$$\frac{1}{P} = \frac{0,5(1+\lambda) \cdot k_0}{k_p^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} + C_m, \quad (2)$$

где \bar{P} — средний коэффициент полимеризации; λ — доля полимерных радикалов, вступающих в реакцию полимеризации, моль/л·сек; $[M]$ — концентрация мономера, моль/л; C_m — константа передачи цепи через мономер, k_0 и k_p — константы скорости обрыва и роста цепи соответственно.

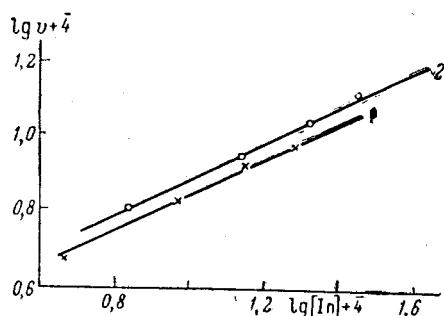


Рис. 2. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора при 55°:
1 — в присутствии ПБ, 2 — в присутствии ДАК

диспропорционирования; v — скорость процесса, моль/л·сек; C_m — константа передачи цепи через мономер, k_0 и k_p — константы скорости обрыва и роста цепи соответственно.

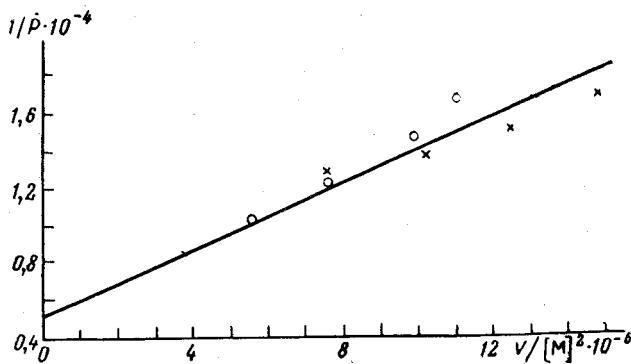


Рис. 3. Зависимость коэффициента полимеризации ВСИ от скорости полимеризации при 55°

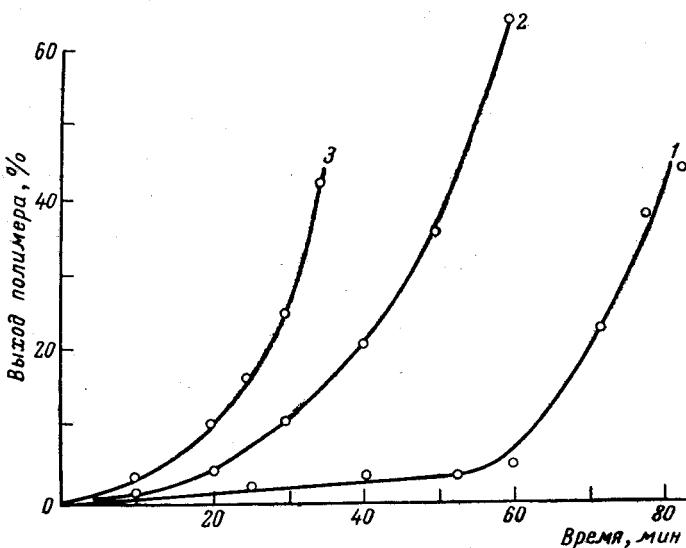


Рис. 4. Кинетика полимеризации ВСИ в присутствии 20 вес.% дихлорэтана при 60° и содержании ПБ (вес.-%):
1 — 0,02, 2 — 0,03, 3 — 0,05

При полимеризации ВСИ в блоке константа самонередачи цепи в присутствии ДАК и ПБ при 55° равна $0,55 \cdot 10^{-4}$, что превышает аналогичные величины для акриловых и метакриловых эфиров, винилхлорида и стирола. Если принять во внимание чрезвычайно большие значения молекулярных весов, наблюдаемые при блочной полимеризации ВСИ, то можно допустить, что доля полимерных радикалов, вступающих в реакцию диспропорционирования, ничтожно мала, а обрыв цепей происходит в основном за счет рекомбинации макрорадикалов (этому способствует также высокая вязкость реакционной смеси). При этом можно считать справедливым уравнение:

$$\frac{1}{P} = \frac{0,5 \cdot k_o}{k_p^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} + C_m. \quad (3)$$

По уравнению (3) с небольшой погрешностью можно определить отношение $k_p / k_o^{1/2}$; оно оказалось равным 0,25 в присутствии обоих инициаторов. Поскольку поли-N-винилсукцинимид имеет большой молекулярный вес, полученнное отношение констант, по-видимому, не является достаточно точным. Добавление переносчика цепи при проведении полимеризации ВСИ в растворе резко уменьшает молекулярный вес полимера и вязкость раствора. Из рис. 4 видно, что добавление 20% (по весу) ди-

хлорэтана к ВСИ замедляет процесс полимеризации, но не устраниет эффекта самоускорения процесса. Большое разбавление растворителем (полимеризация в растворе в дихлорэтане или уксусной кислоте) устраняет гель-эффект, но не позволяет считать использованные растворители инертными, как это делается во многих случаях, поскольку наблюдаемый порядок по мономеру в относительно разбавленных растворах (ниже 10%) равен 2 (рис. 5).

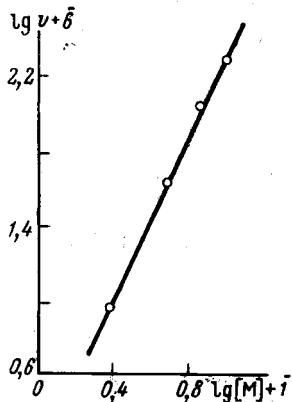


Рис. 5

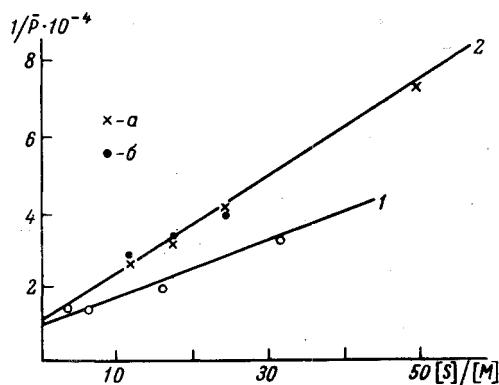


Рис. 6

Рис. 5. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации ВСИ в дихлорэтане при 55°

Рис. 6. Коэффициент полимеризации полимера ВСИ, полученного при разных концентрациях дихлорэтана и уксусной кислоты при 55°:

1 — уксусная кислота, 2 — дихлорэтан: а — в присутствии ПБ, б — в присутствии ДАК

рители инертными, как это делается во многих случаях, поскольку наблюдаемый порядок по мономеру в относительно разбавленных растворах (ниже 10%) равен 2 (рис. 5).

Экспериментальные данные позволяют описать полимеризацию ВСИ в растворе при 55° следующим уравнением:

$$v = k \cdot [In]^{1/2} \cdot [M]^2, \quad (4)$$

где k — константа скорости полимеризации; $[M]$ — концентрация мономера, моль/л; $[In]$ — концентрация инициатора, моль/л. По данным о полимеризации ВСИ в дихлорэтане в присутствии ПБ и ДАК и в уксусной

Таблица 2
Константы передачи цепи при полимеризации N-винилсукцинида в растворителях при 55°
(Концентрация инициатора 0,5 вес.% к мономеру)

| Инициатор | Скорость полимеризации моль · л · сек ⁻¹ · · 10 ⁵ | [S] [M] | [η] (в хлороформе при 20°), см ³ /г | $\frac{1}{P} \cdot 10^4$ | $C_s \cdot 10^4$ |
|---------------------------------|---|------------|--|--------------------------|------------------|
| Растворитель — уксусная кислота | | | | | |
| ПБ | 3,277 | 31,57 | 124,5 | 3,287 | |
| ПБ | 11,30 | 16,27 | 193,9 | 1,883 | |
| ПБ | 56,93 | 5,99 | 220,0 | 1,324 | |
| ПБ | 150,40 | 3,28 | 233,9 | 1,521 | 0,077 |
| Растворитель — дихлорэтан | | | | | |
| ДАК | 1,958 | 49,32 | 57,5 | 8,500 | |
| ДАК | 10,5 | 24,02 | 106,4 | 3,974 | |
| ДАК | — | 17,71 | 123,0 | 3,330 | |
| ДАК | 43,0 | 11,38 | 142,0 | 2,801 | 0,127 |
| ПБ | 0,869 | 49,32 | 64,5 | 7,326 | |
| ПБ | 4,443 | 24,02 | 103,0 | 4,133 | |
| ПБ | 9,745 | 17,71 | 130,0 | 3,150 | |
| ПБ | 19,260 | 11,38 | 152,0 | 2,572 | 0,127 |

кислоте в присутствии ПБ (рис. 6 и табл. 2) были определены константы передачи цепи через дихлорэтан ($0,127 \cdot 10^{-4}$) и уксусную кислоту ($0,077 \cdot 10^{-4}$).

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации N-винилсукцинимида в блоке в дихлорэтане и в уксусной кислоте в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты при 55° . Установлено, что процесс, проводимый в растворе, описывается уравнением $v = k \cdot [\ln]^{1/2} \cdot [M]^{2,0}$.

2. Определены константы передачи цепи при полимеризации N-винилсукцинимида через мономер ($0,55 \cdot 10^{-4}$), дихлорэтан ($0,127 \cdot 10^{-4}$) и уксусную кислоту ($0,077 \cdot 10^{-4}$).

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
1 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hardy, K. Nyitrai, X. Kovaks, N. Fedorova, U. Varga, Symposium Radiation chemistry, Tihany (Hongrie), Sept. 1962.
2. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, И. Г. Красносельская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1627.
3. P. S. Schulz, Beitrag zur Polymerization des N-Vinylsuccinimids, Juris-Verlag, Zürich, 1960.
4. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Н. В. Даниэль, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1330.
5. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1235.
6. B. Bausal, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 8, 529, 1952.
7. S. Palit, U. Nandi, N. Saha, J. Polymer Sci., 14, 295, 1954.

KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION OF N-VINYLSUCCINIMIDE

N. V. Daniel, A. F. Nikolaev

Summary

It was studied the kinetic of N-vinylsuccinimide polymerization in presence of benzoyl peroxide and bis-azoisobutyronitrile in block and in solution at 55° C. Polymerization in block proceeds in highly viscous medium where there is gel-effect at conversions higher than 5–7%. The chain transfer constant to monomer is equal to $0,55 \cdot 10^{-4}$ and the value of $k_p / k_t^{1/2}$ ratio is 0,25. The value of chain transfer constant to dichloroethane is $0,127 \cdot 10^{-4}$, to acetic acid is $0,077 \cdot 10^{-4}$ at 55° C. The rate polymerization of N-vinylsuccinimide in solution is proportional to the 0,5-th power of initiator concentration and to the 2,0-th power of monomer concentration.