

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VII

№ 7

УДК 66.095.26+678.746

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛФТАЛИМИДА
В РАСТВОРЕ

М. Э. Розенберг, А. Ф. Николаев, А. В. Пустовалова

Кинетика полимеризации N-винилфталимида была изучена лишь в этилацетате и ацетоне в присутствии перекиси бензоила [1]. Исследователями было показано, что общая скорость полимеризации описывается уравнением:

$$v = k[I]^{3/2}[M]^2.$$

Этот результат, значительно отклоняющийся от обычных закономерностей радикальной полимеризации, был объяснен тем, что наряду с инициированием, вызываемым перекисью бензоила, происходит также термическое инициирование. Сделанный вывод встречает возражение. Даже если принять, что нарушение закона пропорциональности скорости полимеризации квадратному корню из концентрации инициатора произошло вследствие выпадения полимера в осадок (поливинилфталимид нерастворим в этилацетате и ацетоне), то и в этом случае порядок реакции по инициатору не должен превышать единицу [2].

В настоящей работе мы ставили своей целью более детально исследовать кинетику полимеризации N-винилфталимида (ВФИ) и выяснить причины появления аномальных зависимостей.

Экспериментальная часть

ВФИ был получен по известной методике [3]. Очистку мономера производили восьмикратной перекристаллизацией из этилового спирта и последующей двукратной перекристаллизацией из метанола. Очищенный мономер имел т. пл. 86°. Растворители для полимеризации (1,2-дихлорэтан и N,N-диметилформамид) после сушки и ректификации имели показатели, соответствующие литературным данным.

Кинетические измерения полимеризации ВФИ в растворителе в атмосфере аргона проводили в стеклянных ампулах емкостью 15 мл, предварительно обработанных хромовой смесью, пропаренных и высушенных. Температура в ультратермостате поддерживалась с точностью $\pm 0,05^\circ$. Конверсию определяли по весу полимеров, пересаженных из метиленхлорида в метанол и высушенных при 40° (5 мм). Во всех опытах она не превышала 20%.

Молекулярный вес поливинилфталимида (ПВФИ) вычисляли по формуле: $[\eta] = 2,3 \cdot 10^{-4} [M]^{0,66}$, выведенной нами путем сопоставления значений характеристических вязкостей ряда фракций полимера, измеренных в метиленхлориде при 20°, с их молекулярным весом, определенным методом светорассеяния*.

* Выражаем признательность Л. Ф. Шалаевой за помощь и советы в проведении этой части работы.

Обсуждение результатов

ПВФИ растворяется лишь в некоторых хлорированных алифатических углеводородах, феноле и N,N-диметилформамиде, поэтому выбор растворителей для исследования кинетики полимеризации ВФИ был ограничен. Мы использовали для этой цели 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) и N,N-диметилформамид (ДМФА). Предварительными опытами было установлено, что

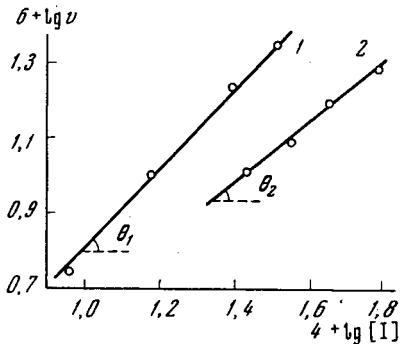


Рис. 1

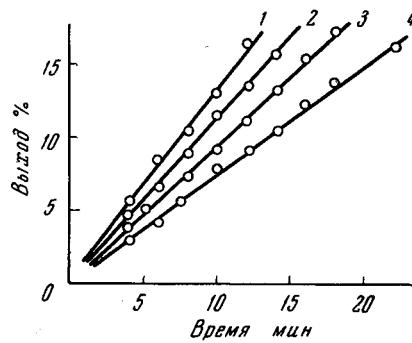


Рис. 2

Рис. 1. Определение показателя степени концентрации инициатора в уравнении скорости полимеризации ВФИ в ДХЭ (мономер очищен перекристаллизацией):

1 — ПБ, 60°; 2 — ДАК, 55°; $\operatorname{tg} \theta_1 = 1,0$; $\operatorname{tg} \theta_2 = 0,8$

Рис. 2. Полимеризация ВФИ в ДХЭ

$[M] = 0,509 \text{ моль/л}$, 55°; $[\text{ДАК}] (\text{моль/л})$: 1 — $3,854 \cdot 10^{-3}$; 2 — $2,622 \cdot 10^{-3}$; 3 — $1,866 \cdot 10^{-3}$; 4 — $1,317 \cdot 10^{-3}$

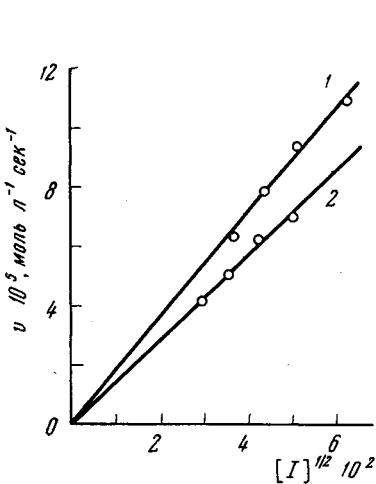


Рис. 3

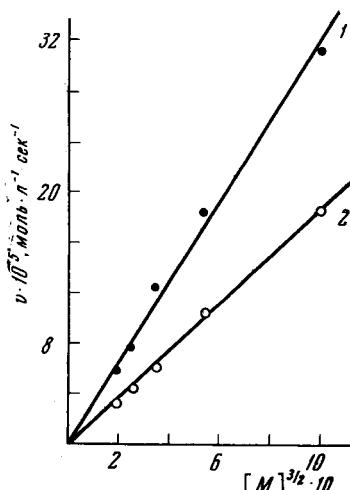


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ВФИ в ДХЭ от концентрации инициатора:

$[M] = 0,509 \text{ моль/л}$. 1 — ДАК, 55°; 2 — ПБ, 60°

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации ВФИ в ДХЭ от концентрации мономера

1 — $[\text{ДАК}] = 1,866 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; 2 — $[\text{ПБ}] = 1,263 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

в пределах концентраций мономера 0,25—1,00 моль/л при полимеризации ВФИ в ДМФА не наблюдается самоускорения реакции, а в ДХЭ так называемый «гель-эффект» наступает при конверсии выше 30%.

Без добавления инициатора ВФИ не полимеризуется в ДХЭ, ДМФА, а также в ацетоне и этилацетате при нагревании до 100°. Следовательно, предположение [1] о термическом инициировании полимеризации мономера необосновано. Ранее, Хэнфордом и Стивенсоном [4] также отмечалась неспособность ВФИ в термической полимеризации.

Изучение кинетики полимеризации ВФИ проводилось нами в присутствии церекиси бензоила (ПБ) при 60° и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 55°. В обоих случаях, даже при использовании больших количеств инициатора, наблюдалась индукционные периоды, наличие которых также отмечалось в работе [1].

Скорость реакции полимеризации в ДХЭ, определенная по линейному участку кривой, оказалась пропорциональной концентрации инициатора в степени, большей 0,8

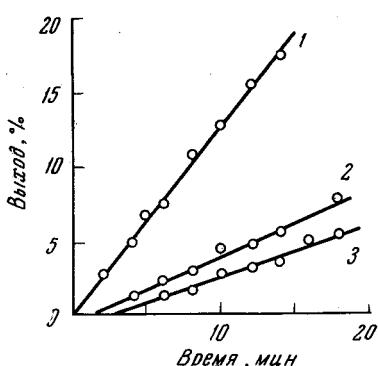


Рис. 5

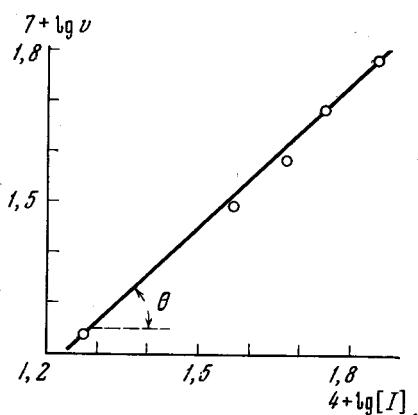


Рис. 6

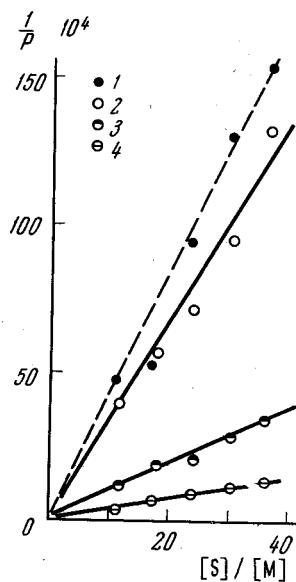


Рис. 7

Рис. 5. Полимеризация ВФИ в ДХЭ в присутствии β -ацетоксиэтилфталимида: $[M] = 0,5$ моль/л; $[ДАК] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 55°. β -Ацетоксиэтилфталимид (% от веса мономера): 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,1

Рис. 6. Определение показателя степени концентрации инициатора в уравнении скорости полимеризации ВФИ в ДМФА $[ДАК]$, 55°, $\text{tg } \theta = 0,95$.

Рис. 7. Полимеризация ВФИ в различных растворителях при 55° в присутствии ДАК

Переносчик цепи: 1 — ДМФА, 2 — хлороформ, 3 — метиленхлорид, 4 — ДХЭ

(рис. 1). Мы предположили, что отклонение порядка реакции по инициатору от 0,5 вызвано присутствием примесей в мономере. Однако воспользоваться известным методом очистки от ингибитора [5] перегонкой ВФИ в присутствии инициатора не представлялось возможным ввиду его высокой температуры кипения. Добавление даже незначительного количества инициатора приводило к почти полной полимеризации ВФИ в самом начальном вакуумной перегонки.

С целью тщательной очистки ВФИ сперва полимеризовали в ацетоне при 70° в присутствии 0,05% ДАК до конверсии ~20%, а затем, после

отделения от полимера, раствор охлаждали до -60° , и выделившийся мономер дважды перекристаллизовывали из этилового спирта. При полимеризации такого ВФИ в ДХЭ отсутствовали индукционные периоды (рис. 2) и наблюдалась обычная зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора (рис. 3). Порядок реакции по мономеру оказался равным 1,5 (рис. 4), и уравнение общей скорости полимеризации ВФИ в ДХЭ имело вид:

$$v = k[I]^{0,5}[M]^{1,5},$$

что является весьма распространенным случаем при полимеризации мономеров в растворе в условиях квазистационарного состояния [6].

Общая энергия активации полимеризации ВФИ в температурном интервале $50-70^\circ$ в присутствии ДАК и ПБ составила 18 ккал/моль. Определяемая величина

**Скорость и общая энергия активации полимеризации ВФИ
в растворе в присутствии ДАК и ПБ**
(55°, [ВФИ] = 0,509 моль/л, [инициатор] = 2,0·10⁻³ моль/л)

Растворитель	Инициатор	$v, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$K, \text{сек}^{-1}$	$E, \text{ккал/моль}$
ДХЭ	ДАК	$7,49 \cdot 10^{-5}$	$4,62 \cdot 10^{-3}$	17,9
ДХЭ	ПБ	$3,99 \cdot 10^{-5}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$	18,1
ДМФА	ДАК	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	—

деленная отсюда величина ($E_p - 0,5E_0$) = 3,2 ккал/моль при $E_0 = 29,6$ ккал/моль [6] свидетельствует о большой реакционной способности поливинилфталимидных радикалов, что подтверждается высокой скоростью полимеризации ВФИ (таблица). Повышенная скорость полимеризации при использовании инициатора ДАК объясняется большей скоростью его распада, по сравнению со скоростью распада ПБ, в интервале применяемых температур.

Интересно было определить природу примеси, ингибирующей полимеризацию ВФИ и вызвавшей, по-видимому, завышение порядка реакции по инициатору и мономеру в работе [1] и в наших первых опытах с недостаточно очищенным мономером, полученным пиролизом β -ацетоксиэтилфталимида [3]. Обычно образующийся мономер содержит непрореагировавший β -ацетоксиэтилфталимид, от которого, как мы считаем, он не может быть полностью очищен перегонкой в вакууме и перекристаллизацией, так как растворимость, температуры кипения и плавления этих соединений весьма близки.

Добавление к ВФИ, очищенному предварительной полимеризацией, 0,05% β -ацетоксиэтилфталимида приводило к появлению индукционного периода и резкому уменьшению скорости полимеризации (рис. 5). Ранее было также отмечено ингибирующее действие β -ацетоксиэтилсукидинамида на полимеризацию N-винилсукидинамида [7].

Скорость полимеризации ВФИ в ДМФА оказалась значительно ниже, чем в ДХЭ (таблица), при этом порядок реакции по инициатору увеличился до единицы (рис. 6), что указывает на возможность образования стабильных радикалов в процессе передачи цепи через молекулы растворителя. Аналогичное явление уже отмечалось [8] при изучении кинетики полимеризации акрилонитрила в ДМФА. Уравнение общей скорости полимеризации ВФИ в ДМФА имеет вид:

$$v = k[I][M]^{1,25}.$$

Активное участие ДМФА в реакции передачи цепи подтверждается также значительным понижением молекулярного веса полимера с увеличением концентрации растворителя (рис. 7).

Константы передачи цепи при полимеризации ВФИ в хлорированных алифатических углеводородах при 55°, равные $0,35 \cdot 10^{-4}$ (в ДХЭ), $0,97 \cdot 10^{-4}$ (в метиленхлориде) и $3,4 \cdot 10^{-4}$ (в хлороформе), зависят от степени замещения атомов водорода на хлор в молекуле растворителя.

Выводы

1. Выведено кинетическое уравнение для скорости полимеризации N-винилфталимида в 1,2-дихлорэтане в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси бензоила:

$$v = k[I]^{0.5}[M]^{1.5}$$

2. Показано, что скорость полимеризации N-винилфталимида в N,N-диметилформамиде почти в 15 раз ниже, чем в 1,2-дихлорэтане, и пропорциональна концентрации инициатора.

3. Установлено, что величина константы передачи цепи при полимеризации N-винилфталимида в хлорированных алифатических углеводородах возрастает с повышением содержания хлора в молекуле растворителя.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
2 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Ciernic, L. Ambroz, J. Frejka. Chem. prumysl., 7, 509, 1957.
2. K. Бемфорд, У. Барб, А. Дженикинс, П. Оньюон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд. иностран. лит., 1961.
3. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 4235.
4. W. E. Hanford, H. B. Stevenson, Пат. США 2276840; Chem. Abstrs., 36, 4637, 1942.
5. S. Palit, S. Das, Proc. Roy. Soc., A226, 82, 1954.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
7. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Н. В. Даниэль, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1330.
8. P. F. O'Nyon, Trans. Faraday Soc., 52, 80, 1956.

KINETICS OF POLYMERIZATION OF N-VINYLPHTHALOIMIDE IN SOLUTION

M. E. Rozenderg, A. F. Nikolaev, A. V. Pustovalova

Summary

At the first time it was studied kinetics of polymerization of N-vinylphthaloimide in presence of benzoyl peroxide and *bis*-azoisobutyronitrile in 1,2-dichloroethane and N,N-dimethylformamide which are solvents for monomer and for polymer. The reaction rate of carefully purified monomer in 1,2-dichloroethane is proportional to the square root of the initiator concentration and in N,N-dimethylformamide to initiator concentration. The deviation from the normal order on initiator is thus related to not sufficient purity of the monomer or to the formation of low active radicals at chain transfer to the solvent. The chain transfer constants at polymerization at 55°C in chlorinated aliphatic hydrocarbons were found to be: $0,35 \times 10^{-4}$ (in 1,2-dichloroethane) $0,97 \times 10^{-4}$ (in methylene chloride) and $3,4 \times 10^{-4}$ (in chloroform).