

УДК 66.095.26:678(774+746):678=31

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛФТАЛИМИДА И α -МЕТИЛСТИРОЛА

A. Ф. Николаев, M. A. Андреева

Сополимеризация N-винилфталимида и α -метилстирола не изучена, хотя она представляет большой теоретический и практический интерес. N-Винилфталимид хорошо полимеризуется, а α -метилстирол не образует полимеров по радикальному механизму; активность же указанных мономеров в реакции сополимеризации с другими непредельными соединениями сильно различается.

Цель данной работы — исследование кинетических закономерностей радикальной сополимеризации N-винилфталимида и α -метилстирола в мас- се и установление относительных активностей мономеров.

Экспериментальная часть

N-Винилфталимид (ВФИ) был получен по ранее описанной методике [1]. Очистка его осуществлялась трехкратной перекристаллизацией из метанола и последующей предварительной полимеризацией в растворе в метаноле при 75° до глубины превращения 5% в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и кристаллизацией из охлажденного раствора после отделения полимера [2]. После очистки ВФИ плавился при 85°.

α -Метилстирол (α -МС) (технический) обрабатывали 5%-ным раствором NaOH, промывали водой, сушили над CaCl_2 и дважды разгоняли в токе аргона над металлическим натрием [3], после чего он имел константы, соответствующие литературным данным [4] (n_D^{20} 1,5386; т. кип. 62° / 760 мм).

Растворители (метиленхлорид, метанол) очищали известными методами. Пере- кись бензоила (ПБ) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) использовали после двухкратной перекристаллизации (ПБ из хлороформа, а ДАК из метанола), и они имели т. пл. 105 и 103° соответственно.

Сополимеризацию ВФИ и α -МС в блоке проводили в стеклянных ампулах емкостью 10 мл в присутствии различного количества инициатора при 75, 85 и 95° в ат- мосфере очищенного аргона. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Степень превращения во времени определяли гравиметрическим методом. С целью очистки сополимеры, выгруженные из ампул, растворяли в метиленхлориде и осаждали метанолом.

После двухкратного переосаждения, отделения от растворителей и сушки при 50° (10 мм) сополимеры анализировали на содержание углерода и азота (по Дюма). По результатам анализов рассчитывали состав сополимера.

Результаты исследования и их обсуждение

Кинетические зависимости, полученные при сополимеризации ВФИ и α -МС в различных условиях за 1,5 часа, приведены на рис. 1, а. Сополимеризация сопровождается понижением выхода сополимера по мере увеличения содержания α -МС в исходной смеси мономеров. При содержании более 30 мол. % α -МС образование сополимера в указанном интервале температур практически прекращается. Наиболее резкое уменьшение выхода сополимера наблюдается при 75°. С увеличением продолжительности реакции сополимеризации выход сополимеров увеличивается (рис. 1, б). Особенно это наблюдается в течение первых 4—5 час. в зависимости от температуры реакции и состава исходной смеси мономеров.

Реакция сополимеризации ВФИ и α -МС при содержании не более 9 мол. % α -МС и температуре реакции 85–95° после 20–25%-ного превращения обнаруживает автокатализический характер, который, по всей вероятности, вызван увеличением вязкости среды и нарушением в связи

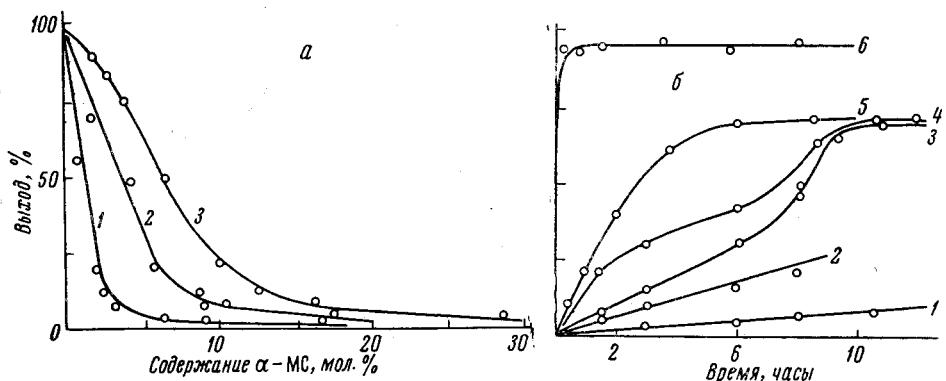


Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров ВФИ и α -МС:

a — от состава смеси мономеров за 1,5 часа полимеризации при температурах реакции, °С: 1 — 75, 2 — 85, 3 — 95; *b* — от типа инициатора, его концентраций и температуры реакции. Содержание α -МС в исходной смеси мономеров 9 мол.%; [ДАК] = 1 вес.%; 1 — 75, 3 — 85, 5 — 95, 6 — 85° (ВФИ); [ДАК] = 0,5 вес.%; 2 — 85°, [ПБ] = 1 вес.%; 4 — 95°

с этим бимолекулярного обрыва цепи. Это же подтверждается изменением порядка реакции по инициатору с 0,5 до 0,9 (рис. 2, кривая 2).

По достижении 65–70%-ного превращения скорость процесса замедляется вследствие резкого увеличения вязкости среды и потери способности мономеров дифундировать к растущим полимерным радикалам.

Скорость сополимеризации исходной смеси мономеров одного и того же состава, содержащей 9 мол. % α -МС (рис. 1, б, кривые 4 и 5), значительно выше при использовании в качестве инициатора ДАК. Это объясняется, по-видимому, большей скоростью его распада по сравнению со скоростью распада перекиси бензоила в аналогичных условиях.

Скорость сополимеризации закономерно возрастает с увеличением концентрации ДАК (рис. 1, б, кривые 2 и 3) и в начальной стадии реакции пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора (рис. 2, кривая 1).

Согласно литературным данным [5, 6] и данным, полученным в этой работе, ВФИ относится к числу малоактивных мономеров, образующих реакционноспособные свободные радикалы. Несмотря на малую активность, полимеризация ВФИ идет с большой скоростью (рис. 1, б, кривая 6) вследствие высокой реакционноспособности растущих цепей.

Введение в полимеризующуюся систему ВФИ небольшого количества α -МС приводит к тому, что растущие цепи ВФИ будут предпочтительнее реагировать с α -МС, являющимся более эффективным акцептором свободных радикалов, чем ВФИ. При этом активность растущих цепей понижается из-за малой реакционной способности образовавшегося радикала α -МС.

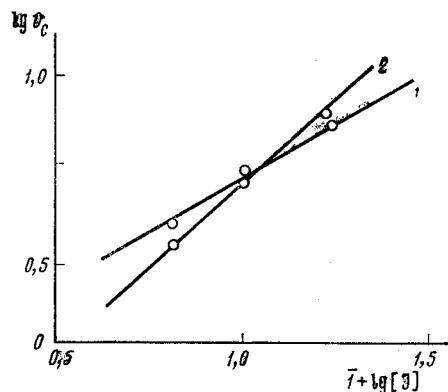


Рис. 2. Логарифмическая зависимость скорости сополимеризации (v_c) ВФИ и α -МС от концентрации ДАК при 85° и содержании α -МС в исходной смеси 9 мол. %

Продолжительность реакции (часы): 1 — 1,5, 2 — 3,0

Подобное явление наблюдалось в системах стирол — винилацетат [7] и бутадиен — винилхлорид [8].

Для определения констант сополимеризации были использованы методы Файнмана и Росса [9], Майо и Льюиса [10] и Штрайхмана [11]. Расчетные данные (табл. 1) показывают, что состав сополимера отличается от

Таблица 1

Данные для расчета констант сополимеризации ВФИ (M_1) и α -МС (M_2) в массе при 85°

Состав исходной смеси, мол. %		Выход сополимера, %	Содержание азота (среднее), %	Состав сополимера, мол. %	
M_1^0	M_2^0			m_1	m_2
97,55	2,45	35,64	7,76	94,20	5,80
95,32	4,68	17,81	7,60	91,44	8,56
84,47 *	15,53	6,93	5,99	56,06	33,94
79,73 *	20,27	6,00	5,72	62,16	37,84
89,90 *	10,10	7,07	6,52	73,96	26,04
75,41 *	24,59	2,78	5,29	56,35	43,65

* Результаты этих опытов использованы для определения констант сополимеризации методом Файнмана и Росса.

состава исходной смеси мономеров. В начальной стадии процесса сополимеры ВФИ и α -МС обогащены вторым компонентом по сравнению с его содержанием в исходной смеси.

На основании значений r_1 и r_2 (табл. 2) по методу Алфрея — Прайса [12] были рассчитаны удельная активность ВФИ (Q_1) и полярность его радикала (e_1) при использовании соответствующих значений для α -МС

Таблица 2

Константы сополимеризации r_1 и r_2 и факторы активности Q_1 и e_1 , полученные при радикальной сополимеризации ВФИ (M_1) и α -МС (M_2) в массе в присутствии 1 вес. % ДАК

Температура сополимеризации, °C	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Q_1	e_1	Метод расчета констант, ссылка на литературу
85	0,24	0,92	0,22	0,22	-0,040	[9]
85	0,21	0,76	0,16	0,23	+0,084	[10]
85	0,21	0,85	0,22	0,23	-0,005	[11]
75	0,20	0,84	0,17	—	—	[11]
95	0,22	0,86	0,12	—	—	[11]

($Q_2 = 0,98$ и $e_2 = -1,27$ [13]). Рассчитанные из констант сополимеризации, определенных тремя методами, величины Q_1 имеют одинаковые значения 0,22–0,23, но в значениях величины e_1 наблюдаются некоторые отклонения в зависимости от метода определения r_1 и r_2 . На наш взгляд следует отдать предпочтение значению e_1 , равному -0,04, так как оно вычислено из констант сополимеризации, определенных наиболее точным самоконтролируемым методом Файнмана и Росса с математической обработкой по методу наименьших квадратов, сводящему к минимуму возможные ошибки графического варианта.

Представленные в табл. 2 константы сополимеризации практически не зависят от температуры и показывают, что оба мономера (ВФИ и α -МС) являются более активными по отношению к «чужим» радикалам, чем к своим собственным, т. е. в данном случае ярко выражено стремление мономеров к чередованию и образованию сополимера, обладающего доста-

точно упорядоченным строением цепи. Активность ВФИ по отношению к радикалу α -МС ($1/r_2$) выражается величиной, близкой к единице. Это свидетельствует о том, что константы скорости реакции радикала α -МС со своим собственным мономером и чужим мономером (ВФИ) являются близкими и малыми величинами, поскольку свободнорадикальная полимеризация α -МС затруднена и идет с очень низкой скоростью [14].

Выше было показано, что смеси мономеров ВФИ и α -МС, содержащие более 30 мол. % α -МС, в присутствии 1 мол. % ДАК при 85° не образуют сополимеров и вообще высокомолекулярных соединений. Это могло быть вызвано либо отсутствием распада инициатора в этих условиях, и, следовательно, отсутствием радикальных реакций роста цепи, либо наличием радикального процесса, но протекающего с образованием лишь низкомолекулярных соединений. Проведение сополимеризации эквимолекулярной смеси мономеров ВФИ и α -МС с различным количеством ДАК при 85° показало, что бромное число уменьшается по мере протекания реакции, следовательно, происходит образование низкомолекулярных продуктов. Наиболее глубоко идет процесс при 85° с применением 10 мол. % ДАК. За 40 час. бромное число понижается с 106 до 45 (почти на 50%) и в последующие 30 час. остается без изменения (рис. 3).

Выделение низкомолекулярных продуктов из реакционной смеси после отгонки непрореагировавших мономеров осуществляли фракционированием путем дробного осаждения метанолом из раствора в хлороформе. Были выделены следующие продукты.

Динитрил тетраметилянтарной кислоты (I). Выход 12,7% от теоретич., т. пл. 170°; по литературным данным т. пл. 169°.

Найдено, %: С 70,84; Н 8,90; N 20,8; M 136,5 (криоскопия в бензоле)
 $C_8H_{12}N_2$. Вычислено, %: С 70,53; Н 8,86; N 20,62; M 136,10.
 $R_2A_4B_2$ * (II). Выход 29,2% от теоретич.

Найдено, %: С 79,98; Н 7,08; N 6,0; O 6,94; M 920; 960

$C_{64}H_{66}N_4O_4$. Вычислено, %: С 80,50; Н 6,95; N 5,86; O 6,70; M 956,5
 $R_2A_4B_3$ (III). Выход 12,7% от теоретич.

Найдено, %: С 78,95; Н 7,00; N 6,09; O 7,96; M 1090; 1150
 $C_{74}H_{73}N_5O_6$. Вычислено, %: С 78,70; Н 6,60; N 6,19; O 8,50; M 1130.

Каждое из выделенных соединений содержит два диметилцианметильных радикала и не имеет насыщенных групп, что может быть результатом реакций рекомбинации либо первичных радикалов ДАК (соединение I), либо вторичных радикалов α -МС и ВФИ (соединения II и III). Понижение бромного числа (рис. 3) объясняется образованием продуктов из соединений, содержащих малореакционноспособные радикалы α -МС. Сохранение постоянства бромного числа в последующие 30 час. свидетельствует о прекращении реакции вследствие полного исчерпывания свободных радикалов в реакции рекомбинации, тогда как реакционная смесь содержит еще достаточное количество мономеров.

Таким образом, реакция рекомбинации малоактивных радикалов α -МС, находясь в конкуренции с реакцией роста цепи, при повышенном содержа-

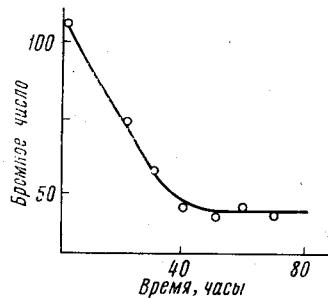


Рис. 3. Изменение бромного числа во времени при реакции ВФИ и α -МС (1 : 1)

Температура реакции 85°;
 $[ДАК] = 10$ мол. %

* Условное обозначение соединения, состоящего из компонентов: R — диметилцианметильный радикал, A — молекула, α -МС, B — молекула ВФИ.

ни α -МС в исходной смеси мономеров более предпочтительна, поскольку является энергетически наиболее выгодной. Последнее обстоятельство позволяет объяснить неспособность образования высокомолекулярных соединений в случае смесей мономеров ВФИ и α -МС, содержащих более 30 мол. % α -МС, в условиях применения каталитического количества инициатора (1%).

В этом случае образовавшиеся в начале реакции радикалы α -МС в силу своей малой реакционной способности не могут присоединить ни α -МС, ни ВФИ с достаточно большой скоростью, характерной для цепных процессов. Происходит образование растущих цепей из двух — трех звеньев, которые рекомбинируя, теряют способность к дальнейшему росту.

Выводы

1. Изучена сополимеризация N-винилфталимида и α -метилстирола в массе при 75, 85 и 95° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси бензоила.

2. Рассчитаны относительные активности мономеров: $r_1 = 0,24$ (N-винилфталимид) и $r_2 = 0,92$ (α -метилстирол) и показано, что они практически не зависят от температуры реакции.

3. Установлено, что при содержании α -метилстирола более 30 мол. % в исходной смеси мономеров реакция протекает с образованием низкомолекулярных олигомерных продуктов в результате рекомбинации диметилцианметильных радикалов и малореакционноспособных соединений, оканчивающихся α -метилстирольными радикалами.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
22 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1235.
2. М. Э. Розенберг, Диссертация, 1966.
3. F. Wenger, Makromolek. Chem., 37, 143, 1945.
4. A. B. Hersberger, G. C. Reid, R. C. Heiligman, Industr. and Engng Chem., 37, 1073, 1945.
5. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая, Н. А. Воронова, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., 4, 1053, 1962.
6. А. Ф. Николаев, М. Н. Терещенко, Высокомолек. соед., 6, 379, 1964.
7. А. Д. Абкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 388.
8. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 31, 242, 1957.
9. F. Finegan, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950
10. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
11. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
12. T. A. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
13. Lewis J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
14. G. G. Lowry, J. Polymer Sci., 31, 179, 187. 1958.

COPOLYMERIZATION OF N-VINYLPHTALIMIDE AND α -METHYLSTYRENE

A. F. Nikloev, M. A. Andreeva

Summary

It has been studied copolymerization of N-vinylphthalimide with α -methylstyrene in mass at 75, 85 and 95°C in presence of azoisobutyronitrile and benzoyl peroxide. Copolymerization of the monomer mixtures with more than 30 mol.% of α -methylstyrene results in formation of low molecular products separated and characterized. The relative reactivities $r_1 = 0,24$ (N-vinylphthalimide), $r_2 = 0,92$ (α -methylstyrene) very little depend on the studied reaction temperatures.