

УДК 66.095.26:678.744-13

**ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
N-ВИНИЛФТАЛИМИДА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ
И ВИНИЛ-*n*-БУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ**

A. Ф. Николаев, М. А. Андреева

Ранее [1] нами описаны особенности радикальной сополимеризации N-ванилфталимида (ВФИ) с *α*-метилстиролом (МС). Было показано, что реакция сопровождается образованием высокомолекулярных соединений лишь при определенном составе смесей мономеров. При содержании МС в исходной смеси мономеров более 30 мол. % возникают низкомолекулярные соединения в результате рекомбинации как диметилцианметильных радикалов инициатора (динитрил азоизомасляной кислоты), так и начальных соединений, оканчивающихся *α*-метилстирольными радикалами.

В связи с этим возникла необходимость изучить реакцию сополимеризации ВФИ с другими мономерами (малеиновым ангидридом и винил-*n*-бутиловым эфиrom), не способными к радикальной гомополимеризации.

Оба соединения резко отличаются друг от друга как по активности мономеров, так и по полярности радикалов.

Известно [2], что перекись бензоила, взятая в эквимолекулярном соотношении, присоединяется к простым виниловым эфирам с образованием продуктов типа $C_6H_5COOCH_2CH(OR)OOCC_6H_5$. Если она используется в небольшом количестве [3], так же как и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) [4], то образуются низкомолекулярные олигомеры. Однако в процессе радикальной сополимеризации виниловые эфиры вовлекаются довольно легко, причем образуются сополимеры с содержанием звеньев простых виниловых эфиров до 50 мол. % [5, 6].

О сополимеризации ВФИ с винил-*n*-бутиловым эфиrom (ВБЭ) в литературе отсутствуют какие-либо данные, а о сополимеризации ВФИ с малеиновым ангидридом имеются лишь патентные данные [7].

Экспериментальная часть

ВФИ был получен и очищен согласно ранее описанной методике [1, 8]. Мономер плавился при 86° и имел содержание основного вещества 99,8% (по методу Кауфмана).

ВБЭ обрабатывали 5%-ным раствором NaOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над поташом и дважды перегоняли над металлическим натрием, после чего он имел константы, соответствующие литературным данным [9]: n_D^{20} 1,4026, т. кип. 93,7—93,8°/760 м.м.

Малеиновый ангидрид (МА) перед употреблением дважды возгоняли; т. пл. 52,8°.

Растворители (дихлорэтан, метанол, бензол) очищали известными методами; ДАК после двукратной кристаллизации из этанола имел т. пл. 103°.

Сополимеризацию ВФИ и ВБЭ проводили в растворе в дихлорэтане, а ВФИ и МА — в растворах в дихлорэтане, бензole и диметилформамиде (ДМФ) в стеклянных ампулах емкостью 10 мл в присутствии ДАК при 60—85° в атмосфере очищенного аргона. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Степень превращения во времени определяли гравиметрическим методом.

Очистку сополимеров ВФИ и ВБЭ проводили двукратным переосаждением из метиленхлорида, а ВФИ и МА — из ДМФ в охлажденный этанол или ацетон.

После отделения от растворителей и сушки при 50°/10 мм сополимеры анализировали на содержание углерода и азота (по Дюма) и рассчитывали их состав.

Результаты и обсуждение

В противоположность системе ВФИ — МС [1] при сополимеризации ВФИ с ВБЭ и ВФИ с МА в интервале 60—85° образуются высокомолекулярные соединения при любом исходном соотношении мономеров.

Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров (рис. 1) показывает, что при любом соотношении мономеров содержание ВБЭ и МА в сополимерах не превышает 50 мол. %.

Сополимеры ВФИ и ВБЭ (рис. 1, кривые 2 и 3) всегда обогащены ВФИ по сравнению с его содержанием в исходной смеси мономеров. Сополимеры же ВФИ и МА обогащены вторым компонентом при неглубоком превращении, если исходная смесь мономеров содержит не более 40—45 мол. % МА. Более высокое содержание МА приводит к образованию сополимеров с эквимолекулярным соотношением звеньев ВФИ и МА.

При сополимеризации ВФИ и МА в бензоле и дихлорэтане 100%-ный выход сополимеров достигается лишь при эквимолекулярном соотношении мономеров в исходной смеси.

Сополимеризация ВФИ и МА в ДХЭ характеризуется более высокой начальной скоростью процесса и повышенным выходом сополимеров по сравнению с реакцией в бензole.

Данные о зависимости выхода сополимеров, полученные при сополимеризации ВФИ и МА в ДМФ и скорости сополимеризации $w_{\text{соп}}$, определен-

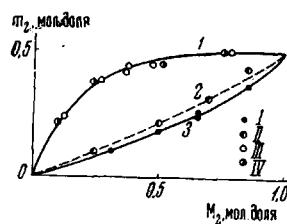


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров:

1 — ВФИ — МА (M_2) в бензоле (III — при 65°; IV — при 80°), 2 и 3 — ВФИ — ВБЭ (M_2) в ДХЭ (I — при 60°; II — при 85°), M_2 — Содержание мономера M_2 в исходной смеси, m_2 — содержание мономера M_2 в сополимере

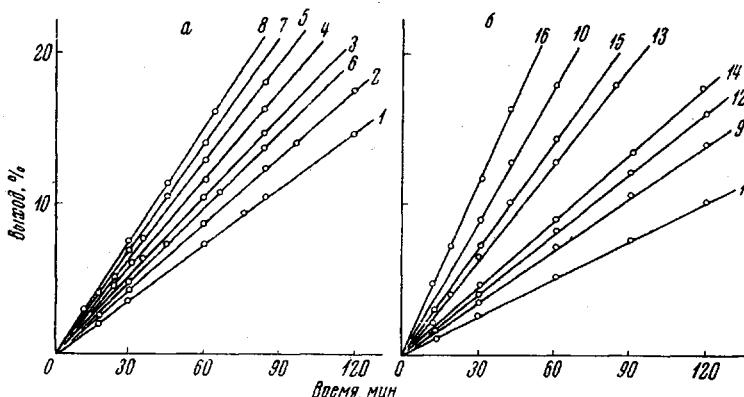


Рис. 2. Зависимость выхода сополимеров ВФИ и МА в ДМФ:

а — от концентраций инициатора (ДАК) и смеси мономеров при 70°: $[ДАК] \cdot 10^2$ (мол/л): 1 — 8,5; 2 — 11,9; 3 — 15,6; 4 — 18,9; 5 — 22,3 $[M_1 + M_2] = \text{const} = 3$ моль/л; $[M_1 + M_2]$ (моль/л): 6 — 2,0; 7 — 4,0; 8 — 5,0; [ДАК] — const = $18,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л; б — от температуры реакции: мольное соотношение мономеров: 9 и 10 — 1 : 1; 11—13 — 1 : 2; 14—16 — 2 : 1; 9 — 65, 10, 11, 14 — 70, 12, 15 — 75°, 13, 16 — 80°

ные из наклона прямых рис. 2, а и б, а также зависимость скорости сополимеризации от концентрации инициатора и смеси мономеров, приводят к уравнению:

$$w_{\text{соп}} = k_{\text{соп}} \cdot [I]^{0,5} ([M_1] + [M_2])^{1,5},$$

где $[I]$ — концентрация инициатора, $([M_1] + [M_2])$ — суммарная концентрация мономеров при определенном их соотношении.

Зависимость общей скорости полимеризации ВФИ от концентрации инициатора и мономера в ДМФ описывается уравнением [10]:

$$w = k \cdot [I] \cdot [M]^{1.25}.$$

Порядок $[I]$, равный 1,0, свидетельствует об ингибирующем влиянии ДМФ на процесс полимеризации ВФИ, связанном с нарушением бимолекулярного обрыва полимерных цепей вследствие передачи цепи через растворитель.

Таблица 1

**Константы сополимеризации r_1 и r_2
ВФИ (M_1) с рядом мономеров (M_2)**

Пары мономеров $M_1 - M_2$	Температура, °C	r_1	r_2
ВФИ — МА	65	0,20	0,01
	80	0,22	0,02
ВФИ — ВБЭ	60	3,27	0,03
	85	3,05	0,04
ВФИ — МС	75	0,84	0,20
	85	0,85	0,21
	95	0,86	0,22

зации стирола [11], но приводит при полимеризации акрилонитрила к показателю степени по инициатору выше 0,5 [12].

В описываемом нами случае введение в полимеризующуюся систему ВФИ в ДМФ МА, образующего менее активные радикалы, чем ВФИ, приводит к уменьшению доли реакций передачи цепи и восстановлению бимолекулярного обрыва цепей.

Среднее значение энергии активации процесса сополимеризации ВФИ и МА в ДМФ (при мольном соотношении мономеров от 2 : 1 до 1 : 2) составляет $21,4 \pm 0,2$ ккал/моль и практически не зависит от соотношения мономеров.

Из найденных по способу Майо и Льюиса констант сополимеризации ВФИ и ВБЭ и ВФИ и МА (табл. 1) методом Алфрея и Прайса [13] рассчитаны удельная активность ВФИ $Q_1 = 0,07$ и полярность его радикала $e_1 = -0,15$ при использовании соответствующих значений Q_2 и e_2 сомономеров ВФИ.

Таблица 2

Константы сополимеризации системы стирол — МС и рассчитанные на их основе удельная активность (Q_2) МС и полярность его радикала (e_2)

r_1 (стирол)	r_2 (МС)	Метод анализа сополимеров	Q_2 *	e_2 *	Литература
0,25	1,25	ИК-спектроскопия			[16]
0,36	1,18	То же			[17]
0,35	1,20	» »	1,76	-1,73	[18]
0,15	1,17	ЯМР-спектроскопия	1,70	-1,66	[18]
0,14	0,71	Метка С ¹⁴	2,50	-2,32	[19]

* Q_2 и e_2 рассчитаны нами из литературных данных.

Логарифмическая зависимость r_1 и r_2 от температуры при сополимеризации ВФИ с рядом мономеров выражается прямыми линиями, удовлетворительно сходящимися в начале координат, и представляется уравнением $\ln r = \exp(-\Delta E)$. Правильность расчета r_1 и r_2 по экспериментальным данным подтверждается таким графиком. Любое неверное их значение приводит к значительному разбросу точек.

Значения Q_2 и e_2 МС, найденные при сополимеризации с акрилонитрилом ($Q_2 = 0,59$ и $e_2 = -1,26$) [14] и приведенные в работе [15] ($Q_2 = 0,98$ и $e_2 = -1,27$), а также рассчитанные нами из литературных значений r_1 и r_2 при сополимеризации со стиролом (табл. 2), не могут быть использованы при расчете Q_1 и e_1 ВФИ, так как показывают значительные расхождения по сравнению с аналогичными величинами, вычисленными из систем ВФИ — стирол, ВФИ — ВБЭ и ВФИ — МА. На основании r_1 и r_2 системы ВФИ — МС и значений Q_1 и e_1 для ВФИ для МС вычислены $Q_2 = 0,42$ и $e_2 = -1,47$, которые лучше согласуются с представлениями об активности МС, исходя из его строения и поведения при сополимеризации.

Ряд других мономеров, не способных к радикальной полимеризации (МА, ВБЭ, аллилакетат и др.), характеризуются также низкими значениями удельной активности и высокими (положительными или отрицательными) значениями полярности их радикалов.

Разность энергий активации элементарных реакций нами найдена из наклона прямых рис. 3. Приведенные в табл. 3 активности мономеров (стирол, МВ, МА и ВБЭ) по отношению к радикалу ВФИ, выраженные в виде разницы энергий активации при сополимеризации ВФИ с указанными мономерами ($E_{11} - E_{12}$), и величины $1/r_1$ уменьшаются в той же последовательности в ряду мономеров от стирола к ВБЭ, как и их удельные активности.

Таблица 3

Относительная активность мономеров по отношению к радикалу ВФИ и их тенденция к чередованию

Мономер M_2	$\frac{1}{r_1}$	$(E_{11} - E_{12})$, кал/моль	Q_2	$r_1 \cdot r_2$
Стирол	13,32	1700	1,00	0,622
МА	5,00	1100	0,42	0,168
МА	4,90	1046	0,23	0,003
ВБЭ	0,30	-814	0,03	0,098

показало, что повышение содержания винил-*n*-бутилового эфира в исходной смеси мономеров приводит к замедлению процесса и уменьшению степени завершенности реакции, наибольшая скорость и 100%-ная степень превращения достигается при эквимолекулярном соотношении N-винилфталимида и малеинового ангидрида.

2. Выведено кинетическое уравнение для скорости сополимеризации N-винилфталимида и малеинового ангидрида в диметилформамиде в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты:

$$w_{\text{соп}} = k_{\text{соп}} \cdot [I]^{0,5} ([M_1] + [M_2])^{1,5}.$$

3. Изучение состава сополимеров показало, что при любом соотношении мономеров содержание винил-*n*-бутилового эфира и малеинового ангидрида в сополимерах не превышает 50 мол. %.

4. Определены константы сополимеризации при 60° в дихлорэтане $r_1 = 3,27$ (N-винилфталимид) и $r_2 = 0,03$ (винил-*n*-бутиловый эфир) и

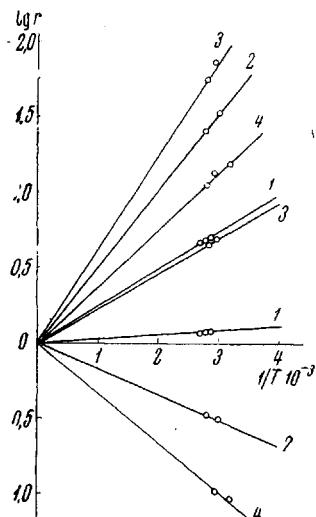


Рис. 3. Логарифмическая зависимость r_1 и r_2 от температуры:

1 — ВФИ — МС; 2 — ВФИ — ВБЭ;
3 — ВФИ — МА; 4 — ВФИ — стирол

Тенденция к чередованию ($r_1 \cdot r_2$) изменяется в обратном направлении. Она наибольшая у МА и наименьшая у стирола.

Выводы

1. Исследование кинетики сополимеризации N-винилфталимида с винил-*n*-бутиловым эфиром при $60-85^\circ$ и с малеиновым ангидридом при $65-80^\circ$ в дихлорэтане в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты

при 65° в бензоле $r_1 = 0,20$ (N-винилфталимид) и $r_2 = 0,01$ (малеиновый ангидрид) и показано, что они изменяются значительно при повышении температуры и подчиняются зависимости $\ln r = \exp(-\Delta E)$.

5. Рассчитаны удельная активность (Q) и полярность радикала (e) для N-винилфталимида ($Q = 0,07$, $e = -0,15$) и а-метилстиrolа ($Q = 0,42$, $e = 1,47$).

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
18 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., **A9**, 1720, 1967.
2. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, В. А. Нетерман, Докл. АН СССР, **103**, 265, 1954.
3. М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 360.
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1085.
5. А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 652.
6. Ф. П. Сидельковская, М. Ф. Шостаковский, Ф. Ибрагимов, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., **6**, 1585, 1964.
7. Пат. США 2566250, 1951.
8. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1235.
9. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1953.
10. М. Э. Розенберг, А. Ф. Николаев, А. В. Пустовалова, Высокомолек. соед., **8**, 1155, 1966.
11. M. H. George, J. Polymer Sci., **A2**, 3169, 1964.
12. M. W. Thomas, E. H. Cleason, Y. Y. Pekton, J. Polymer Sci., **17**, 275, 1955; P. E. Onyon, Trans. Faraday Soc., **52**, 80, 1956.
13. Т. А. Афрей, Д. Берер, Т. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
14. R. G. Forduce, E. C. Chapin, G. E. Nam, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2489, 1948.
15. L. J. Young, J. Polymer Sci., **54**, 411, 1961.
16. A. W. Hanson, R. L. Zimmerman, Industr. and Engng Chem., **49**, 1803, 1957.
17. А. В. Голубева, Н. Ф. Усманова, А. А. Ваншейдт, J. Polymer Sci., **52**, 63, 1961.
18. D. Braun, G. Heufer, U. Johnson, K. Kolbe, Kolloid-Z. und Polymere, **195**, 134, 1964.
19. F. W. Morthland, W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 469, 1956.

PECULIARITIES OF RADICAL COPOLYMERIZATION OF N-VINYLPHthalimide WITH MALEIC ANHYDRIDE AND VINYL-n-BUTYL ETHER

A. F. Nikolaev, M. A. Andreeva

Summary

Kinetics of radical copolymerization of N-vinylphthalimide with vinyl-*n*-butyl ether at 60–85°C in dichloroethane and with maleic anhydride in dichloroethane and dimethylformamide initiated with azo-*bis*-isobutyronitrile has been studied. The rate of copolymerization with maleic anhydride in dimethylformamide obeys to the equation

$$W_{cop} = k_{cop} [I]^{0.5} ([M_1] + [M_2])^{1.5}$$

Copolymerization constants at 60°C in dichloroethane $r_1 = 3,27$ and $r_2 = 0,03$ (M_2 is vinyl-*n*-butyl ether) and at 65°C in benzene $r_1 = 0,20$ and $r_2 = 0,01$ (M_2 is maleic anhydride) change very little with temperature according to the equation $\ln r = -\exp(-\Delta E)$. The values of Q and e for N-vinylphthalimide are found to be $Q = 0,07$ and $e = -0,15$.