Том (А) X ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1968 № 8

УДК 66.095.26:678.744

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ β-ОКСИЭТИЛФТАЛИМИДМЕТАКРИЛАТА

А. Ф. Николаев, С. Я. Желобаева

Изучение кинетики полимеризации эфиров метакриловой кислоты дает важные сведения для понимания связи между реакционной способностью и химическим строением указанных соединений, особенно соединений с большими боковыми заместителями, и позволяет в ряде случаев выявить мономеры, склонные к радикальной гетерофазной полимеризации.

Цель данной работы — изучение полимеризации нового эфира метакриловой кислоты — β-оксиэтилфталимидметакрилата, имеющего сложную по строению и большую эфирную группу, и установление общих закономерностей реакции образования полимера.

Экспериментальная часть

β-Оксиэтилфталимид (ОЭФИ) синтезировали по методике [1]; после очистки он имел т. пл. 126,5—127°.

Метакрилилхлорид получали реакцией хлористого тионила с метакриловой кислотой и очищали двукратной перегонкой в присутствии однохлористой меди. Отбирали фракцию с т. кип. 93—97° (по литературным данным, т. кип. 93—94° [2]).

β-Оксиэтилфталимидметакрилат (ОЭФИМА) синтезировали по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, загружали 47,75 *г* ОЭФИ, 1 *г* CuCl, 240 *мл* бензола, 20,5 *г* пиридина. Реакционную смесь перемешивали и затем по каплям вводили метакрилилхлорид в количестве 29 *мл* (избыток 20%). После выполнения последней операции реакционную смесь постепенно подогревали на водяной бане до 50° и выдерживали в течение 2,5 час., наблюдая постепенное растворение ОЭФИ. По окончании реакции горячий раствор ОЭФИМА сливали с осадка солянокислого пиридина. Бензол и избыток метакрилилхлорида отгоняли под вакуумом, а оставшийся в колбе ОЭФИМА отмывали водой до нейтральной среды и перекристаллизовывали из ацетона.

Выход белого кристаллического ОЭФИМА составил 80—93% от теории, чистота 99,8—99,9% (бромид-броматный метод).

Найдено, %: C 64,4; H 5,0; N 5,16. $C_{14}H_{13}O_4N$. Вычислено, %: C 64,9; H 5,02; N 5,4.

Строение ОЭФИМА подтверждено также ИК-спектром (рис. 1).

Группы C=O фталимидного кольца дают полосы поглощения 1765 и 1705 *см*$^{-1}$ (рис. 1, *а*), а сложноэфирная карбонильная группа — 1720 *см*$^{-1}$. Карбонильные группы в спектре ОЭФИМА имеют полосу 1715 *см*$^{-1}$, полученную в результате наложения полос поглощения 1705 и 1720 *см*$^{-1}$ (рис. 1, *г*). Присутствие метакрилатного кислотного остатка в мономере подтверждается полосами поглощения групп C—O (1196 и 1174 *см*$^{-1}$, двух полос 1328 и 1300 *см*$^{-1}$) и полосой группы $=CH_2$ (948 *см*$^{-1}$).

ОЭФИМА имеет d_4^{20} 1,22, плавится при 101,5—102° и растворяется в спиртах, кетонах, ароматических и хлорированных углеводородах, уксусной кислоте и диметилформамиде.

Поли-β-оксиэтилфталимидметакрилат растворяется в метиленхлориде, дихлорэтане, диметилформамиде и диоксане, начинает размягчаться при 165—175°. Характеристическая вязкость полимера, полученного при 60° и концентрациях мономера 0,81 *моль/л* и инициатора 0,3—0,8%, составляет 0,6—0,4 *дл/г*. ИК-спектр поли-ОЭФИМА, представленный на рис. 1, отличается от ИК-спектра мономера только отсутствием полосы поглощения 948 *см*$^{-1}$.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) после трехкратной перекристаллизации из абсолютного метанола имел т. пл. 103° (с разложением).

Дихлорэтан, метанол, этанол, бензол, пиридин, метакриловую кислоту и хлористый тионил перед употреблением очищали, сушили и перегоняли по известным методикам. Их константы соответствовали литературным данным.

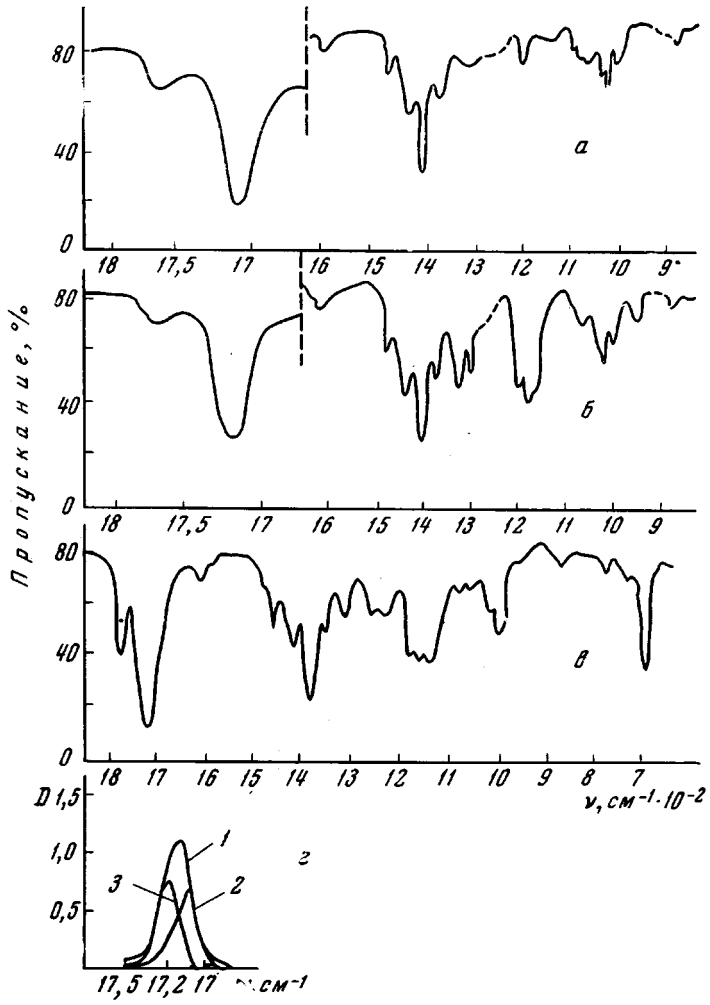

Рис. 1. ИК-спектры:

а — β-оксиэтилфталимида (3%-ный раствор в метиленхлориде); *б* — β-оксиэтилфталимидметакрилата (3%-ный раствор в метиленхлориде); *в* — поли-β-оксиэтилфталимидметакрилата (пленка); *г* — карбонильное колебание: *1* — в ОЭФИМА, *2* — в ОЭФИ, *3* — сложного эфира

Методика полимеризации ОЭФИМА соответствовала описанной в [3], с той лишь разницей, что процесс проводили в атмосфере очищенного аргона. Воспроизводимость опытов по выходу полимера была хорошей. Разница между параллельными опытами составляла ±1,5%.

Результаты и их обсуждение

Полимеризацию ОЭФИМА в дихлорэтане проводили при температурах 60, 70, 80 и 90° в присутствии ДАК. Концентрации мономера брали в пределах 0,4—0,8 *моль/л*, а инициатора $1{,}9—14{,}3\cdot10^{-3}$ *моль/л*.

Выход полимера в зависимости от концентрации инициатора, температуры и времени представлен на рис. 2. Скорости полимеризации — v и константы скоростей — k приведены в табл. 1.

На основании этих данных графическим методом были определены показатели степени концентрации инициатора и мономера в уравнении скорости полимеризации, которые оказались равными 0,5 и 1,1 соответственно.

Уравнение скорости полимеризации ОЭФИМА в растворе, следовательно, имеет вид:

$$v = k_i^{1/2} \cdot \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \cdot [\mathrm{I}]^{0,5}[\mathrm{M}]^{1,1}. \qquad (1)$$

Такой вид уравнения характерен также для полимеризации борнил- и изоборнилметакрилатов [4].

По уравнению (1) можно рассчитать величину $k_p / k_t^{1/2}$; k_i можно определить по формуле $k_i = 2 \cdot k_d \cdot f$, где k_d — константа скорости распада инициатора, f — эффективность инициирования.

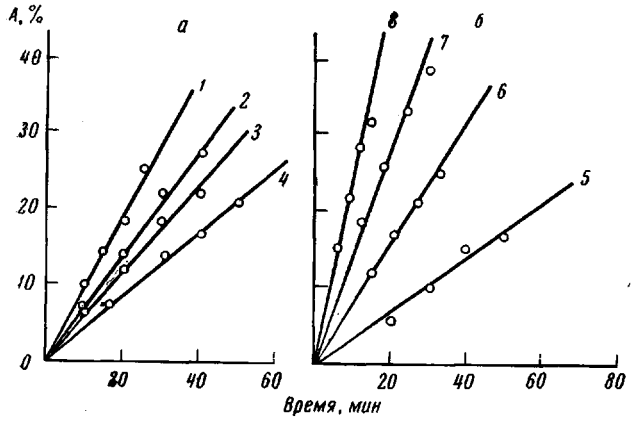

Рис. 2

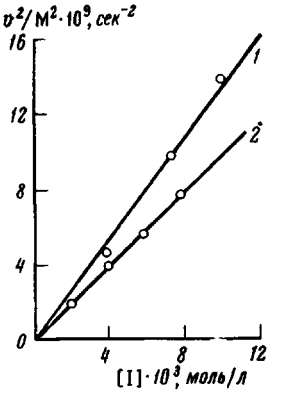

Рис. 3

Рис. 2. Полимеризация ОЭФИМА в дихлорэтане:

а — [ОЭФИМА] = 0,81 *моль/л*, 60°; [ДАК], *моль/л* · 10^{-3}: *1* — 14,31, *2* — 9,66, *3* — 7,17, *4* — 3,82; *б* — [ОЭФИМА] = 0,483, [ДАК] = 3,82 · 10^{-3} *моль/л*. *T*, °C: *5* — 60, *6* — 70, *7* — 80, *8* — 90°. *A* — выход полимера

Рис. 3. Зависимость $[v / \mathrm{M}]^2$ от [I] при 60° и концентрациях ОЭФИМА: *1* — 0,81; *2* — 0,483 *моль/л*

Для динитрила азоизомасляной кислоты при 60° $k_d = 1,2 \cdot 10^{-5}$ *сек*$^{-1}$ [5]; эффективность инициирования меньше единицы и для всех мономеров равна 0,5—0,7 [6]. Как известно, f зависит от концентрации мономера при полимеризации в сильно разбавленных растворах. Так, для стирола такая зависимость наблюдается до концентрации мономера равной 1 *моль/л* [5], в случае метилметакрилата найдено, что при концентрации 0,93 *моль/л* эффективность инициирования снижается до ~0,4 [7].

Таблица 1

Полимеризация ОЭФИМА в дихлорэтане, инициированная ДАК

Температура, °C	Концентрация ОЭФИМА, *моль/л*	Концентрация ДАК·10^3, *моль/л*	Скорость $v \cdot 10^5$, *моль/л · сек*	$k \cdot 10^3$, *моль/л · сек*	Температура, °C	Концентрация ОЭФИМА, *моль/л*	Концентрация ДАК·10^3, *моль/л*	Скорость $v \cdot 10^5$, *моль/л · сек*	$k \cdot 10^3$, *моль/л · сек*
60	0,807	7,17	7,944	1,201	60	0,483	7,64	4,22	1,087
60	0,807	9,66	9,480	1,201	60	0,563	3,82	3,83	1,124
60	0,807	14,31	13,00	1,201	60	0,407	3,82	2,51	1,119
60	0,807	3,82	5,6	1,202	60	0,62	3,82	4,53	1,115
60	0,483	3,82	3,02	1,088	70	0,483	3,82	6,2	2,236
60	0,483	1,91	2,11	1,09	80	0,483	3,82	10,98	3,959
60	0,483	5,73	3,63	1,093	90	0,483	3,82	18,60	6,705

В нашем случае концентрация ОЭФИМА не превышала 0,81 *моль/л*, что определялось ограниченной растворимостью его в дихлорэтане.

На коэффициент эффективности большое влияние оказывает и вязкость среды [8], а, как установлено для метакрилатов, увеличение размеров эфирного остатка приводит к увеличению вязкости мономера и их растворов [9—10].

Измерение вязкости растворов ОЭФИМА при 20 и 60° дало следующие результаты:

$$[M]\ 0{,}483\ моль/л;\ \eta_{20} = 1{,}21;\ \eta_{60} = 0{,}80\ спуаз$$

$$[M]\ 0{,}81\ моль/л;\ \eta_{20} = 1{,}50;\ \eta_{60} = 0{,}92\ спуаз$$

в то время, как для метилметакрилата $\eta_{30} = 0{,}42$ *спуаз* [10].

Учитывая влияние вязкости среды и разбавления на эффективность инициирования полимеризации, можно предположить, что в нашем случае f должно быть менее 0,4. При $f = 0{,}3$ и $[M] = 0{,}81$ *моль/л* величина $k_p / k_t^{1/2}$ равна 0,45. Значение коэффициента эффективности еще более сни-

Таблица 2

Кинетические константы полимеризации эфиров метакриловой кислоты при 60°

Мономер	$k_p/k_t^{1/2}$	$E_{эфф}$, *ккал/моль*	$E_p - {}^1/_2 E_t$, *ккал/моль*	Литература
ОЭФИМА	0,45	15,9	0,5	—
Метилметакрилат	0,13	19,5	4,1	[12]
Глицидилметакрилат	0,17	18,8	3,8	[13]
Борнилметакрилат	0,27	19,1	—	[4]
Изоборнилметакрилат	0,22	19,0	—	[4]

жается при уменьшении концентрации мономера до 0,48 *моль/л*, что можно наблюдать из зависимости $[v / M]^2$ от $[I]$, построенной на рис. 3. k_i характеризуется наклоном прямой. Для $[M] = 0{,}48$ *моль/л* при $k_p / k_t^{1/2} = 0{,}45$ и $f = 0{,}25$.

Из зависимости константы скорости полимеризации ОЭФИМА от температуры вычислены значения общей энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса: $E = 15{,}9$ *ккал/моль* и $A_0 = 2{,}74 \cdot 10^7$ *л/моль·сек.*

Из уравнения суммарной энергии активации процесса полимеризации

$$E_{эфф} = \frac{1}{2} E_i + \left(E_p - \frac{1}{2} E_t \right),$$

где E_i, E_p, E_t — энергии активации соответствующих элементарных реакций, нашли $E_p - \frac{1}{2} E_t = 0{,}5$ *ккал/моль* (принимая E_i для динитрила азоизомасляной кислоты равной 30,8 *ккал/моль* [11]). Тогда температурная зависимость $k_p / k_t^{1/2}$ описывается следующим уравнением:

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = 0{,}9519 \exp(-500/RT).$$

В табл. 2 в порядке сравнения приведены кинетические величины, найденные в данной работе, и соответствующие значения для других эфиров метакриловой кислоты. Они показывают, что ОЭФИМА по своему поведению в реакции полимеризации несколько отличается от остальных произ-

водных метакриловой кислоты. Низкое значение $E_p - \frac{1}{2}E_t$ свидетельствует о повышении энергии активации обрыва цепей вследствие значительной вязкости среды.

Выводы

1. Новый мономер — β-оксиэтилфталимидметакрилат, синтезированный из метакриловой кислоты и β-оксиэтилфталимида, проявляет высокую склонность к гомополимеризации даже в сильно разбавленных растворах.

2. Кинетика полимеризации β-оксиэтилфталимидметакрилата в дихлорэтане при различных температурах, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты, подчиняется общим закономерностям радикальной полимеризации и описывается уравнением:

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

3. Найдено, что общая энергия активации процесса полимеризации $E_{эфф} = 15,9$ *ккал/моль*, $E_p - \frac{1}{2}E_t = 0,5$ *ккал/моль* и $k_p / k_t^{1/2} = 0,9519 \exp(-500/RT)$.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию 15 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1235,1957.
2. S. Patai, M. Rentov, M. E. Reichman, J. Amer. Chem. Soc., 74, 845, 1952.
3. А. Ф. Николаев, М. Э. Розенберг, С. Я. Желобаева, Высокомолек соед., 6, 1758, 1964.
4. M. T. Imoto, T. Otsu, K. Tsuda, T. Ito, J. Polymer Sci., A2, 1407, 1964.
5. J. Bevington, Trans. Faraday Soc., 51, 1392, 1955.
6. G. Henrici-Olivé, Makromolek. Chem., 58, 188, 1962; G. Alfrey, F. Levit, R. Mazza, Polymer, 6, 157, 1965.
7. N. Saha, H. Nandi, S. Palit, J. Chem. Soc., 1958, 12.
8. Д. Харди, К. Нитраи, Н. Федорова, Г. Ковач, Высокомолек. соед., 4, 1872, 1962; П. Е. Мессерле, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., 8, 1818, 1966.
9. O. Takaguki, I. Toshio, J. Polymer Sci., A2, 2901, 1964.
10. J. Dobo, K. Friese, Plast. und Kautschuk, 11, 460, 1964; А. В. Ревзин, Успехи химии, 35, 177, 1966.
11. J. P. Van Hook, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 33, 429, 1958.
12. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
13. И. М. Кочнов, М. Ф. Сорокин, Высокомолек. соед., 6, 791, 1964.

KINETICS OF β-OXYETHYLPHTALIMIDEMETHACRYLATE POLYMERIZATION

A. F. Nikolaev, S. Ya. Zhelobaeva

Summary

For the first time β-oxyethylphtalimidemethacrylate with bulky ester group has been synthesized. Its polymerization is characterized with the first order on monomer and 1/2 on initiator, high polymerization rate in low concentrations in solution due to high solutions viscosity and enhanced activation energy of chain termination. Initiation efficiancy depends on monomer concentration and is about 0,25—0,3.