

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛИМИДОВ ДВУХОСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

*A. Ф. Николаев, М. А. Андреева, Т. А. Зырянова*

Имеется мало опубликованных работ по термическому инициированию реакций полимеризации непредельных соединений. Воспроизведимые результаты получены лишь для стирола. Термическая полимеризация ряда мономеров (метилметакрилат, винилацетат, 4-винилипирдин и др.) характеризуется небольшой скоростью и легко маскируется инициирующим действием примесей перекисного характера, кислорода воздуха и других веществ.

Полимеры N-венилимидов дикарбоновых кислот могут быть получены в присутствии инициаторов радикального типа (перекисей, гидроперекисей, азосоединений и др.) в массе [1—4], растворе [1, 4—9], эмульсии [10] и супензии [11].

Без инициатора и в отсутствие кислорода воздуха N-венилфталимид и N-венил-сукцинимид не превращаются в полимеры даже при нагревании до 200° [3].

Сополимеризация N-венилимидов с этиленом, пропиленом, стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, малеиновым ангидридом, винилацетатом, α-метилстиролом [12] также протекает лишь в присутствии инициаторов.

Исследования показывают, что инициированная полимеризация N-венилфталимида и других N-венилимидов очень чувствительна к кислороду воздуха. Так, полимеризация при температурах ниже 70° ингибируется кислородом, а выше 70° протекает с несколько меньшей скоростью и сопровождается образованием полимеров более низкого молекулярного веса.

Цель настоящей работы — исследование полимеризации и сополимеризации некоторых N-венилимидов при температурах выше 200° без введения инициаторов.

### Экспериментальная часть

N-Венилфталимид (ВФИ) и N-венилсукицинимид (ВСИ) были получены и очищены по ранее описанным методикам [12, 13].

α-Метилстирол (МС) (технический) освобождали от ингибитора [12] и перед употреблением перегоняли.

Растворители (бензол, этанол, дихлорэтан) очищали известными способами и употребляли свежеперегнанными.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) после двукратной кристаллизации из метанола имел т. пл. 103°.

Реакции полимеризации и сополимеризации в массе и растворе проводили в стеклянных ампулах емкостью 10 мл при 200—350° без введения инициаторов, в атмосфере очищенного аргона. Выход полимеров во времени определяли гравиметрическим методом. С целью очистки полимеры и сополимеры растворяли в метиленхлориде и осаждали этанолом. После двукратного переосаждения, отделения от растворителей и сушики при 50°/10 мм сополимеры анализировали на содержание углерода и азота (по Дюма).

### Результаты и их обсуждение

Полимеризация ВФИ и ВСИ в массе и растворе в атмосфере очищенного от кислорода аргона без введения инициатора при 200—350° (в зависимости от природы мономера) сопровождается получением растворимых полимеров, обладающих достаточно высоким молекулярным весом, характерным для полимеров, полученных в условиях низкотемпературной инициированной полимеризации [14]. В аналогичных условиях, но в присутствии кислорода воздуха, образуются сплошные полимеры.

Полимеризация ВФИ и ВСИ значительно ускоряется повышением температуры реакции (табл. 1); при 300° выше 10—15%-ного превращения мономера в полимер реакция полимеризации ВФИ обнаруживает автокаталитический характер, связанный с возрастанием вязкости реакционной среды.

Возможность высокотемпературной термической полимеризации ВФИ и ВСИ обусловлена тем, что они обладают высокой термостойкостью при 200—350° даже на воздухе. Термоокислительные процессы, протекающие в указанных условиях, приводят не к разложению полимеров, сопровождающемуся выделением летучих продуктов, а к сшивке полимерных цепей.

Таблица 1

Зависимость выхода и молекулярного веса полимеров ВФИ и ВСИ от условий реакции полимеризации в масле и бензole

Мономер	Условия полимеризации			Выход полимера, %	Мол. вес. ·10 <sup>-5</sup> *
	температура, °C	продолжительность, часы	соотношение мономер : бензол		
ВФИ	250	4,0	—	45,00	—
	250	10,0	—	96,00	4,80
	300	0,4	—	13,40	1,02
	300	0,8	—	82,90	1,23
	300	1,0	—	89,10	1,21
	300	1,7	—	92,45	2,64
	300	2,0	—	97,60	2,32
	300	16,0	1 : 1	50,00	0,56
	300	16,0	2 : 1	78,00	—
	350	1,0	—	96,80	0,66
ВСИ	200	10,0	—	62,00	—
То же	250	4,0	—	92,00	2,60

\* Молекулярный вес полимеров определяли вискосиметрическим методом: для полимера ВФИ при 20° в растворе в метиленхлориде [14]:  $[\eta] = 2,33 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$ ; для полимера ВСИ при 20° в растворе в хлороформе [15]:  $[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,82}$ .

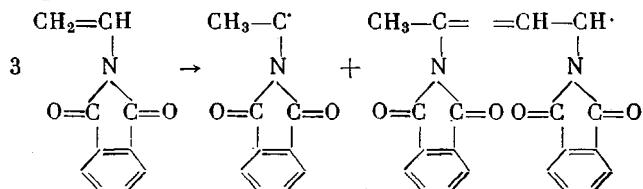
Например, при нагревании полимера ВФИ на воздухе в течение 2 час. при 250° летучие составляют около 4%, при 300° — 5%, а при 350° — лишь около 9%. При этом дальнейшее нагревание не увеличивает выход летучих продуктов.

Процесс полимеризации N-венилимидов в атмосфере аргона ускоряется повышением температуры реакции от 200 до 350°, что является одним из косвенных доказательств радикального характера реакции.

Некоторые сведения о механизме иницирования могут быть получены при определении порядка реакции по мономеру.

Данные о зависимости выхода сополимеров, полученные при термической полимеризации ВФИ в дихлорэтане (ДХЭ) при 250°, и скорости полимеризации  $v$ , определенные из наклона прямых рис. 1, а также зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера приводят к уравнению:  $v = k [M]^{5/2}$ .

Порядок реакции по мономеру  $5/2$  хорошо согласуется с тримолекулярным механизмом термического инициирования. Поэтому, согласно схеме Майо [16], термическое инициирование ВФИ может быть представлено следующим образом:



Изменение выхода полимеров ВФИ в растворе в ДХЭ от температуры реакции представлено на рис. 1, б. Зависимость константы скорости от температуры для реакции термической полимеризации ВФИ в аррениусовских

координатах носит линейный характер. Энергия активации процесса, определенная по наклону этой прямой, составляет 16,9 ккал/моль. Для термической полимеризации стирола суммарная энергия активации равна 16,0 ккал/моль [17].

Ранее сообщалось [12], что при инициированной реакции сополимеризации ВФИ и МС не происходит образования сополимеров вследствие не-

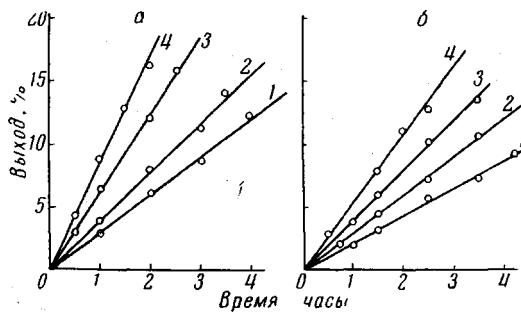


Рис. 1

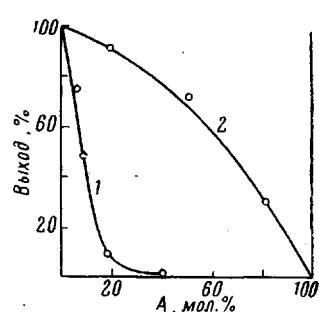


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода полимеров ВФИ при термической полимеризации в ДХЭ: а — от концентрации ВФИ (моль/л): 1 — 1,44; 2 — 1,73; 3 — 2,31; 4 — 2,88; температура реакции 250°; б — от температуры реакции: 1 — 240; 2 — 250; 3 — 260; 4 — 270°; [ВФИ] = 1,44 моль/л

Рис. 2. Зависимость выхода сополимеров ВФИ и МС от состава исходной смеси мономеров. Полимеризация в массе:

1 — при 85° за 8 час. в присутствии 1% ДАК; 2 — при 200° за 10 час. без инициатора.  
A — содержание МС в исходной смеси мономеров

благоприятного соотношения активностей при взаимодействии радикала МС с ВФИ, особенно если исходная смесь содержит более 30 мол. % МС.

С повышением температуры реакции активность мономеров в сополимеризации возрастает. Однако рост активности с температурой более значителен для менее активного из двух мономеров (ВФИ), о чем свидетель-

Таблица 2

Зависимость выхода, состава и молекулярного веса сополимеров ВФИ и МС ( $M_2$ ) при термической полимеризации в ДХЭ при 200° от состава реакционной смеси

(Концентрация мономеров в ДХЭ 3 моль/л, продолжительность реакции 3 часа)

Содержание $M_2$ в исходной смеси мономеров, мол. %	Выход сополимера, %	Содержание азота в сополимере, %	Содержание $M_2$ в сополимере, мол. %	Характеристическая вязкость [η] при 20° в метиленхлориде, дл/г
20,0	16,0	5,70	38,0	0,57
33,3	12,50	5,26	44,0	0,34
50,0	11,25	4,85	49,6	0,28
66,6	9,30	4,13	58,4	0,21
80,0	7,20	4,37	55,5	0,10

ствует его легкая способность к термической полимеризации выше 200°. Поэтому при высоких температурах создаются благоприятные условия для образования сополимеров ВФИ и МС.

Из сопоставления результатов, полученных при сополимеризации ВФИ и МС в блоке с применением инициаторов (при 85°) и в отсутствие инициаторов (при 200°) (рис. 2), видно, что, независимо от способа инициирования реакции сополимеризации, скорость реакции уменьшается по мере обогащения реакционной смеси МС.

Вместе с тем процесс высокотемпературной термической сополимеризации протекает более интенсивно и сополимеры образуются при любом соста-

ве исходной смеси мономеров, тогда как инициированная сополимеризация практически прекращается уже при содержании 25—30 мол.% МС в исходной смеси.

Термическая сополимеризация ВФИ и МС в растворе в ДХЭ, как и в массе, протекает гладко при любом составе смеси мономеров (табл. 2).

Повышение содержания МС в реакционной смеси мономеров сопровождается понижением выхода сополимера, уменьшением его молекулярного веса и повышением содержания МС в сополимере.

Значительное уменьшение молекулярного веса (почти в 6 раз) происходит вследствие того, что с увеличением содержания МС в исходной смеси резко возрастает роль реакций обрыва в результате передачи цепи через мономер МС. Понижение выхода сополимеров в этих условиях происходит лишь в 2 раза.

Аналогичным образом протекает сополимеризация ВФИ и ВСИ с рядом непредельных соединений (стирол, винил-*n*-бутиловый эфир, метилакрилат, метилметакрилат, винилацетат и др.) в массе при 200—250°. Во всех случаях наблюдается образование прозрачных сополимеров.

## Выводы

1. Впервые установлено, что N-винилфталимид и N-винилсукцинимид полимеризуются с высокой скоростью при 200—350° в отсутствие инициаторов и образуют высокомолекулярные соединения.

2. Скорость полимеризации N-винилфталимида при 250° в дихлорэтане описывается уравнением  $v = k[M]^{5/2}$ , свидетельствующем о тримолекулярном механизме термического инициирования. Суммарная энергия активации процесса составляет 16,9 ккал/моль.

3. Показано, что в отличие от инициированной сополимеризации, вследствие повышенной активности N-винилфталимида при высоких температурах (200°) при термической сополимеризации образуются высокомолекулярные сополимеры N-винилфталимида и *α*-метилстирола при их любом соотношении в реакционной смеси.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
19 III 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. D. Jones, J. Organ. Chem., 9, 484, 500, 1944.
2. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, М. Э. Розенберг, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 968.
3. Пат. США 2276840, 1942; Chem. Abstrs, 36, 4637, 1942.
4. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, И. Г. Красносельская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1627.
5. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Н. В. Даниель, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1330.
6. А. Ф. Николаев, М. Э. Розенберг, С. Я. Желобаева. Высокомолек. соед., 6, 1758, 1964.
7. D. D. Reynolds, W. O. Kennedy, J. Amer. Chem. Soc., 69, 911, 1947.
8. S. Akiyoshi, K. Janagi, T. Matsuda, Kogyo Kagaku Zasshi, 59, 658, 1956; Chem. Abstrs, 52, 4991, 1958.
9. J. Chiergisi, A. Ambrozi, J. Freika, Chem. prymysl., 7, 509, 1957.
10. Англ. пат. 586796, 1947; Chem. Abstrs, 42, 3917, 1948.
11. М. Э. Розенберг, А. Ф. Николаев, Авт. свид. 168018, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 3.
12. А. Ф. Николаев, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., А9, 1720, 1967.
13. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1235.
14. М. Э. Розенберг. Диссертация, 1965.
15. P. C. Schluemberg, Beitrag zur Polymerization des N-Vinylsuccinimids, Zürich, 1960.
16. F. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6133, 1953.
17. G. Goldfinger, H. Lauterbach, J. Polymer Sci., 3, 145, 1948.