

2. Применением двух независимых методов реацетилирования поливинилового спирта показано отсутствие деструкции полимера в этом процессе. Установлена хорошая сходимость результатов, полученных при реацетилировании поливинилового спирта в присутствии пиридина и ацетата натрия.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
25 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Веселовская, С. С. Мнацаканов, И. И. Николаева, А. Н. Свердлова, В. М. Островская, С. Я. Френкель, Хим. волокна, 1966, № 5, 8.
2. С. С. Мнацаканов, В. Л. Тризно, В. Д. Пиастро, С. С. Никитина, С. Я. Френкель, Тезисы докладов конференции молодых ученых, Научно-исследовательский институт полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1966, стр. 9.
3. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.
4. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 1. Изд-во АН СССР, 1961, стр. 247—251.

УДК 66.095.26:678.746

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ Н-ВИНИЛФТАЛИМИДА В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА

А. Ф. Николаев, С. Я. Желобаева, А. А. Егорова

Ранее [1] нами было показано, что константы скорости передачи цепи при полимеризации N-винилфталимида (ВФИ) возрастают в ряду дихлорэтан < метиленхлорид < хлороформ. Они зависят в основном от двух факторов: энергии связи атома хлора, участвующего в реакции передачи цепи, и активности радикала, выполняющего передачу цепи. Исследование же передачи цепи через четыреххлористый углерод позволяет получить дополнительные сведения не только о реакционной способности радикала, но и о степени поляризации активированного комплекса. Известно, что симбатный ряд полимерных радикалов при переходе от одного передатчика цепи к другому нарушается в случае CCl_4 [2].

В настоящей работе мы ставили задачей получение новых сведений о реакционной способности полимерного винилфталимидного радикала из значений констант передачи цепи и сравнение их с данными, поставляемыми константами сополимеризации.

Экспериментальная часть

ВФИ был получен по методике [3]. Очистку его производили сначала перекристаллизацией из этилового спирта, затем форполимеризацией в ацетоне при 70° в присутствии 0,05% перекиси бензоила (ПБ) до 5%-ной конверсии и последующей перекристаллизацией из этилового спирта. Очищенный мономер имел т. пл. 86° .

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) после трехкратной перекристаллизации из метилового спирта плавился при 103° (с разложением).

Четыреххлористый углерод, очищенный по методике [4], имел т. кип. $76,8\text{--}77,2^\circ$ и n_{D}^{20} 1,4605.

Дихлорэтан, метиловый и этиловый спирты после очистки, сушки и ректификации имели показатели, соответствующие литературным данным.

Полимеризацию ВФИ проводили в растворе в дихлорэтане в стеклянных ампулах емкостью 15 мл, предварительно обработанных хромовой смесью, пропаренных и высушенных. Исходные компоненты (ВФИ, ДАК и CCl_4) загружали в ампулу в виде растворов в ДХЭ определенной концентрации по объему из микробюrette с точностью до 0,005 мл.

Объем реакционной смеси в ампулах во всех опытах поддерживали постоянным. Заполненные ампулы перед запаиванием под аргоном дважды подвергались для удаления кислорода следующим операциям: охлаждению смесью сухого льда и ацетона, вакуумированию до $5 \cdot 10^{-2}$ мм, заполнению аргоном, очищенным по методике [5], затем снова вакуумированию и заполнению аргоном с последующим размораживанием содержащего ампулу.

Температуру в ультратермостате поддерживали с точностью $\pm 0,05^\circ$. Конверсию определяли по весу полимера, выделенного из раствора осаждением этанолом и высущенного при 40° (5 мм).

Вязкость растворов полимеров, полученных как при отсутствии, так и в присутствии CCl_4 , определяли в вискозиметре Уббелоде в растворе в метиленхлориде при 20° , а молекулярный вес вычисляли по формуле [4]

$$[\eta] = 2,3 \cdot 10^{-4} M^{0,66}.$$

Результаты и обсуждение

При изучении влияния CCl_4 на скорость полимеризации ВФИ концентрации его изменяли в пределах 0,04–0,16 моль/л, а концентрации мономера и инициатора оставались постоянными: $[M] = 0,8$ моль/л и $[I] = 4,23 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Температуру поддерживали равной 50, 60 и 70° .

Из рис. 1 видно, что добавление CCl_4 к ВФИ не влияет на скорость полимеризации. Это свидетельствует о практически одинаковой активности полин-венилфталимида и CCl_4 радикалов, образующихся в реакционной смеси.

Скорость процесса составляет при 50° — $5,56 \cdot 10^{-5}$, 60° — $2,13 \cdot 10^{-4}$ и 70° — $4,45 \cdot 10^{-4}$ моль/л. сек. Молекулярный вес поливинилфталимида, полученного при 60° , изменяется в следующих пределах: при концентрации CCl_4 , равной 0,04 моль/л, он составляет $47,3 \cdot 10^3$ при 0,12 моль/л — $20,9 \cdot 10^3$, т. е. при увеличении концентрации переносчика цепи в 3 раза молекулярный вес полимера уменьшается в 2,3 раза.

Влияние концентрации инициатора и мономера на скорость полимеризации ВФИ в присутствии CCl_4 было изучено при соотношении $[S] : [M] = 0,1$ и 60° . Из результатов эксперимента был вычислен порядок реакции по инициатору (0,56) и по мономеру (1,8). В общем виде уравнение скорости полимеризации ВФИ в присутствии CCl_4 ($[S] : [M] = 0,1$) имеет следующий вид:

$$w = k[I]^{0,56}[M]^{1,8}.$$

Рис. 1. Полимеризация ВФИ в присутствии CCl_4 :
 I — 50, II — 60, III — 70°; $[S] : [M]$: 1 — 0,2; 2 — 0,15;
 3 — 0,1; 4 — 0,05; 5 — 0

расчет константы передачи цепи производили по уравнению Байсела и Тобольского [6]

$$\frac{1}{P} = C_m + C_i \frac{[I]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + \frac{A'R_p}{[M]^2},$$

где $A' = \frac{2k_{\text{дис}} + k_{\text{рек}}}{k_p^2}$; C_m , C_i и C_s — константы передачи цепи через

мономер, инициатор и растворитель; k_p , $k_{\text{дис}}$, $k_{\text{рек}}$ — константы скорости реакций роста, обрыва через диспропорционирование и рекомбинацию, соответственно.

Значение C_m в случае ВФИ определить невозможно, так как его блочная полимеризация с любым количеством инициатора протекает с очень высокой скоростью. Эти данные, а также полученные нами результаты для N-винилсукцинимида [7] позволяют считать C_m сравнительно небольшой, почти в 1000 раз ниже константы скорости передачи цепи через CCl_4 , не отражающейся на результатах определения C_s , и которой можно пренебречь. Константу передачи C_i в случае ДАК можно принять равной нулю, согласно литературным данным [8].

Для определения констант передачи цепи через CCl_4 были использованы следующие соотношения $[S] / [M] = 0,05 : 1$; $0,1 : 1$; $0,15 : 1$ и $0,2 : 1$. Концентрации мономера и инициатора во всех опытах оставались постоянными: $[M] = 0,8 \text{ моль/л}$ и $[I] = 4,23 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Изменение соотношения $[S] / [M]$ достигалось проведением полимеризации в растворе в ДХЭ, который играл роль «инертного» растворителя. Константа скорости передачи цепи для ВФИ-радикала через ДХЭ, определенная в работе [1] при 55° ($C_{\text{дхэ}} = 0,35 \cdot 10^{-4}$), намного меньше константы передачи цепи через CCl_4 , найденной нами, и поэтому ее можно пренебречь.

Константы передачи цепи, определенные по тангенсу угла наклона прямой $1 / \bar{P}$ от $[S] / [M]$ (рис. 2) при 50 , 60 и 70° , соответственно, равны $3,27 \cdot 10^{-2}$, $4,93 \cdot 10^{-2}$ и $7,30 \cdot 10^{-2}$.

Некоторые характеристики реакции передачи цепи через CCl_4 винильными соединениями

Мономер	Q	$C_{\text{CCl}_4} \cdot 10^6$	$E_{\text{пер}} - E_p$	Литература
Стирол	1,0	9,20	5	[9]
Метилметакрилат	0,74	9,25	10,95	[10]
Акрилонитрил	0,68	8,5	—	[11]
Винилацетат	0,02	10^5	—	[12]
N-Винилфталимид	0,07	4930	8,72	

Из температурной зависимости константы передачи цепи через CCl_4 была найдена величина ($E_{\text{пер}} - E_p$) из уравнения Аррениуса:

$$C_s = \frac{A_{\text{пер}}}{A_p} \exp [-(E_{\text{пер}} - E_p)/RT],$$

где $A_{\text{пер}} / A_p$ — величина, характеризующая отношение числа актов передачи цепи к числу актов роста (фактор частоты) и $(E_{\text{пер}} - E_p)$ — разность энергии активации реакции передачи цепи и энергии активации реакции роста, ккал/моль , $(E_{\text{пер}} - E_p)$ равна $8,72 \text{ ккал/моль}$ и температурная зависимость C_{CCl_4} выражается уравнением:

$$C_{\text{CCl}_4} = 25870 \exp [-8720 / RT].$$

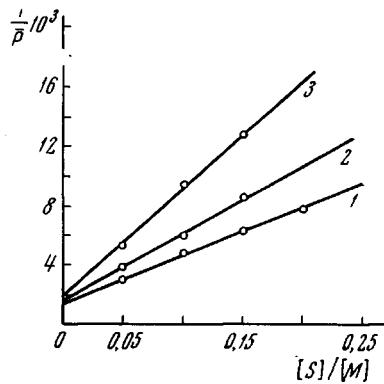


Рис. 2. Зависимость $1 / \bar{P}$ от отношения $[S] / [M]$ для инициированной полимеризации ВФИ в растворе в дихлорэтане в присутствии CCl_4 (S) при температурах: 1 — 50 , 2 — 60 , 3 — 70°

Полученные значения C_{CCl_4} (см. таблицу) при полимеризации ВФИ приводят к следующей последовательности активности полимерных радикалов: акрилонитрил, метилметакрилат < стирол < винилфталимид < < винилацетат.

Высокое значение константы передачи цепи через CCl_4 свидетельствует о высокой активности винилфталимидного, но меньшей, чем винилацетатного радикалов.

Составленный ряд реакционноспособности радикалов по C_{CCl_4} отличается положением стирола в ряду, составленном по значениям C_s для других менее активных передатчиков цепи [2] и по значениям удельной активности мономеров Q . Реакционная способность мономеров понижается (а радикалов повышается) с уменьшением Q . Но ВФИ находится в том же ряду по своей активности, который вытекает и из данных констант сополимеризации (Q находится из значений r_1 и r_2).

Выводы

1. Полимеризация N-винилфталимида в присутствии четыреххлористого углерода проходит без уменьшения скорости процесса и описывается уравнением:

$$w = k[I]^{0.56}[M]^{1.8}.$$

2. Поливинилфталимидный радикал обладает высокой реакционной способностью и его константа скорости реакции передачи цепи через четыреххлористый углерод при 60° составляет $4,93 \cdot 10^{-2}$. Температурная зависимость этой константы характеризуется уравнением

$$C_{CCl_4} = 25870 \exp(-8720 RT).$$

3. Реакционная способность поливинилфталимидного радикала одинаково характеризуется рядом последовательности полимерных радикалов как по константам скорости передачи цепи, так и по удельной активности Q , найденной из констант сополимеризации.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
28 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, М. Э. Розенберг, А. В. Пустовалова, Высокомолек. соед., 8, 4155, 1966.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 223.
3. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1235.
4. M. H. George, R. F. O'Uo n, Trans. Faraday Soc., 59, 134, 1963.
5. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1965.
6. B. Bay sal, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 8, 529, 1952.
7. Н. В. Даниэль, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., 8, 465, 1966.
8. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 129.
9. R. A. Gregg, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3530, 1953.
10. R. Ch adda, J. Shukla, G. Misra, Trans. Faraday Soc., 53, 240, 1957.
11. S. Das, S. Cah tterjee, S. Palit, Proc. Roy. Soc., A227, 252, 1955.
12. S. Palit, S. Das, Proc. Roy. Soc., A226, 82, 1954.