

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛФТАЛИМИДА

A. Ф. Николаев, М. А. Андреева

В настоящее время опубликовано сравнительно мало данных о сополимеризации систем, содержащих более чем два различных мономера. Теоретический интерес вызывает изучение радикальной сополимеризации N-венилимидов с мономерами, из которых оба не способны присоединяться к собственным радикалам, но образуют сополимеры друг с другом.

Целью данной работы явилось исследование закономерностей радикальной сополимеризации N-венилфталимида (ВФИ) с малеиновым ангидридом (МА) и винил-*n*-бутиловым эфиром (ВБЭ) или α -метилстиролом (МС).

Экспериментальная часть

Очистка и характеристики ВФИ и МС описаны в работе [1].

ВБЭ после очистки, согласно методике [2], имел константы: n_D^{20} 1,4026, т. кип. 93,7—93,8° / 760 мм.

МА (ч.д.а.) перед употреблением дважды возгоняли; т. пл. 52,8°.

Растворители — дихлорэтан (ДХЭ), диметилформамид (ДМФА), метиленхлорид (МХ), ацетон очищали известными методами; динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) после двухкратной кристаллизации из метанола имел т. пл. 103°.

Сополимеризацию проводили в растворе в ДХЭ в стеклянных ампулах емкостью 10 мл в присутствии ДАК в качестве инициатора при 60° в атмосфере воздуха и очищенного аргона. Степень превращения во времени определяли гравиметрическим методом.

С целью очистки сополимеров содержимое ампул осаждали охлажденным этиловым спиртом или ацетоном. В качестве растворителей применяли МХ и ДМФА.

Результаты и их обсуждение

Сополимеризация ВФИ, МА и ВБЭ в присутствии инициатора (ДАК) характеризуется высокой скоростью процесса и 100%-ным превращением мономеров в полимер при проведении реакции в массе и растворителе (ДХЭ), в среде инертного газа и в атмосфере воздуха. Так, выход сополимеров ВФИ, МА и ВБЭ (мольное соотношение мономеров в исходной смеси 2 : 1 : 1, 1 : 1 : 1 и 1 : 1 : 2) в присутствии 0,5 вес.% ДАК в блоке при 70° достигает 87—97 вес.% уже через 1 час. В указанных условиях в атмосфере аргона происходит сополимеризация без введения инициатора, однако с меньшей скоростью. При полимеризации эквимолекулярной смеси мономеров выход через 1 час составляет 17—20 вес.%.

Продукты сополимеризации ВФИ, МА и ВБЭ после переосаждения ацетоном из раствора в ДХЭ представляют собой порошки белого цвета, обладающие по сравнению с двухкомпонентными сополимерами ВФИ—МА и ВФИ—ВБЭ способностью растворяться в большем числе органических растворителей. Они растворимы в ДМФ, ДХЭ, частично — в метиленхлориде и диоксане.

Сополимеризация ВФИ, МА и МС в присутствии ДАК протекает при любом соотношении мономеров в условиях, указанных для полимеризации ВФИ, МА и ВБЭ. Однако скорость этой реакции значительно ниже.

При полимеризации в массе в присутствии 0,5 вес.% ДАК при 70° выход сополимеров через 1 час составляет 19—30 вес.% в зависимости от соотношения мономеров в исходной смеси. Образующиеся сополимеры хорошо растворяются в ДМФ, метилэтилкетоне, частично — в метиленхлориде, набухают в бензole, толуоле и дизтиловом эфире.

Состав трехкомпонентных сополимеров при неглубоком превращении мономеров может быть найден как из экспериментальных данных на основании элементарного анализа сополимеров, так и расчетным путем.

При сополимеризации трех мономеров M_1 , M_2 и M_3 образуются три различных типа концевых групп растущей цепи $\sim m_1'$, $\sim m_2'$ и $\sim m_3'$. Каждый из них может реагировать с любым из трех мономеров системы, а следовательно, имеется девять различных реакций роста цепи.

Уравнения для состава сополимеров, выведенные Алфреем и Гольдфингером [3] с учетом девяти реакций роста цепи, позволяют количественно предсказать поведение трехкомпонентной системы мономеров (M_1 , M_2 и M_3) при сополимеризации, если известно поведение трех пар мономеров ($M_1 - M_2$, $M_1 - M_3$ и $M_2 - M_3$) при бинарной сополимеризации.

Поскольку два из исследуемых нами мономеров трехкомпонентной системы не способны к гомополимеризации, то уравнения, связывающие состав сополимера с составом смеси мономеров, принимают простой вид:

$$\frac{m_1}{m_2} = 1 + \frac{r_{12}M_1}{M_2} + \frac{r_{12}M_3}{r_{13}M_2}, \quad (1)$$

$$\frac{m_1}{m_3} = 1 + \frac{r_{13}M_1}{M_3} + \frac{r_{13}M_2}{r_{12}M_3}, \quad (2)$$

$$\frac{m_2}{m_3} = \frac{r_{13}M_2}{r_{12}M_3}. \quad (3)$$

На основании этих уравнений и при использовании соответствующих значений констант сополимеризации, полученных при полимеризации бинарных систем ВФИ — МС ($r_1 = 0,20$, $r_2 = 0,84$) [1], ВФИ — ВБЭ ($r_1 = 3,27$, $r_2 = 0,03$) и ВФИ — МА ($r_1 = 0,20$, $r_2 = 0,014$) [4], рассчитаны составы сополимеров тройных систем ВФИ — МА — ВБЭ и ВФИ — МА — МС. Результаты расчетов представлены в таблице, в которой для сравнения приведен состав сополимеров, найденный из данных элементарного анализа сополимеров.

Из сопоставления этих данных видно, что экспериментальный состав сополимеров не соответствует теоретически вычисленному, согласно уравнениям (1) — (3).

Наблюдаемое отклонение экспериментального состава от рассчитанного несит не случайный, а закономерный характер.

Выход и состав трехкомпонентных сополимеров при сополимеризации в ДХЭ при 60°
(Концентрация мономеров 2,4 моль/л; ДАК 0,5 вес. %)

Опыт, №	Состав исходной смеси мономеров, мол. %			Выход сополимера, %	Элементарный состав сополимера, %			Состав сополимера, мол. %			ВФИ	МА	ВБЭ(МС)				
	ВФИ	МА	ВБЭ(МС)		Н	С	Н	ВФИ	МА	МБЭ(МС)							

Сополимеризация ВФИ, МА и ВБЭ

1	79,20	10,3	10,50	2,85	3,34	64,00	5,73	23,71	36,01	35,33	71,20	27,08	1,72
2	45,70	22,0	22,30	5,73	2,16	63,00	6,37	17,20	40,80	42,00	58,32	39,20	2,48
3	20,10	40,10	39,80	9,10	0,95	61,23	6,60	7,03	47,71	45,20	52,22	45,00	2,78
4	6,53	46,53	47,12	14,26	0,55	61,66	7,15	4,00	45,00	51,00	50,58	46,40	3,02
5	50,10	11,80	33,10	4,11	4,96	65,65	5,12	47,69	27,33	25,02	62,85	30,40	6,75
6	51,01	24,76	24,23	7,77	4,37	65,00	5,31	40,15	31,47	23,38	57,19	41,00	1,81
7	50,40	42,25	7,37	10,00	4,94	64,90	5,11	43,80	26,40	24,80	55,22	44,30	0,48

Сополимеризация ВФИ, МА и МС

8	80,70	9,09	10,22	2,03	4,53	70,00	4,64	40,40	25,90	23,80	—	—	—
9	18,80	41,50	40,30	5,12	1,48	72,03	5,36	12,30	42,43	45,27	—	—	—
10	49,70	12,27	33,03	2,56	5,43	70,10	4,34	55,35	24,39	23,35	44,42	10,93	34,62
11	50,12	30,30	19,53	3,89	5,53	70,25	4,51	53,70	20,90	21,40	54,52	27,40	18,08
12	49,20	40,07	10,73	4,65	5,12	70,09	4,54	51,80	25,20	23,00	54,40	35,80	9,80

Опыты 1—4, 8 и 9 (см. таблицу) выполнены при постоянном начальном соотношении МА и ВБЭ или МА и МС, а последующие — при постоянной концентрации ВФИ (50%). Во всех случаях независимо от соотношения исходных мономеров наблюдается образование сополимеров с соотношением звеньев МА и ВБЭ или МА и МС, близким к единице. Суммарная концентрация звеньев указанных мономеров в сополимере имеет тенденцию повышаться по мере увеличения их содержания в исходной смеси и практически не зависит от изменения соотношений между ними в начальной смеси.

Изменение содержания ВФИ в сополимере определяется его содержанием в исходной смеси мономеров, а при постоянной концентрации ВФИ в исходной смеси его содержание в сополимере имеет минимум при эквимолекулярном соотношении МА и ВБЭ (опыт 6).

Реакция сополимеризации значительно ускоряется с повышением суммарной концентрации эквимолекулярной смеси МА и ВБЭ или МА и МС и по мере увеличения МА в реакционной смеси мономеров.

Из представленных экспериментальных данных следует, что поведение МА и ВБЭ, а также МА и МС при трехкомпонентной радикальной сополимеризации с ВФИ не соответствует предсказываемому согласно уравнениям (1) — (3) и, следовательно, системы ВФИ — МА — ВБЭ и ВФИ — МА — МС не могут быть интерпретированы на основе обычной теории радикальной сополимеризации трех мономеров.

Следует принять во внимание, что вступая в сополимер всегда в соотношении 1 : 1, МА с МС и МА с ВБЭ в виде мономеров взаимодействуют друг с другом и что это взаимодействие может играть большую роль в обоих процессах сополимеризации. На основании большой склонности МА к комплексообразованию [5] следует, что взаимодействие мономеров происходит в результате передачи электрона от ВБЭ или МС малеиновому ангириду, и комплекс с переносом заряда, образовавшийся из этих мономеров, может самостоятельно полимеризоваться. В литературе имеется указание на способность к образованию сополимеров МС и МА эквимолекулярного состава в отсутствие инициаторов [6].

Образование сополимеров наблюдается и при полимеризации ВБЭ с МА. При этом образование комплексов с переносом заряда подтверждается появлением зеленої окраски при смешении МС и МА, исчезающей по мере протекания полимеризации. Изменения окраски смеси ВБЭ и МА обнаружено не было.

В появившихся недавно сообщениях о радикальной сополимеризации тройных систем, состоящих из МА, *n*-диоксена (ДО) с акрилонитрилом (АН) и МА, ДО с β -хлорэтилакрилатом (ХЭА), а также МА с 2-хлорэтиловым эфиром (ХЭЭ) и АН [7] отмечается, что составы образующихся сополимеров не отвечают предсказываемым обычной теорией тройной сополимеризации. Тройные сополимеры, независимо от состава мономерной смеси, содержат звенья мономеров МА и ДО в эквимолекулярном соотношении.

Предполагается, что мономеры МА, ДО и ХЭЭ образуют комплекс с переносом заряда, и, следовательно, тройную сополимеризацию следует рассматривать как сополимеризацию мономеров АН и ХЭА с этим комплексом.

На основании вышеизложенного трехкомпонентную сополимеризацию систем ВФИ — МА — ВБЭ и ВФИ — МА — МС можно также представить как бинарную сополимеризацию ВФИ с молекулярным комплексом состава (1 : 1), образовавшимся из ВБЭ и МА или МС и МА.

В этом случае относительные активности компонентов, найденные аналитическим методом [8], составили для системы ВФИ (M_1) — молекулярный комплекс МА и ВБЭ (M_2): $r_1 = 0,16$ и $r_2 = 1,09$, а для системы ВФИ (M_1) — молекулярный комплекс МА и МС (M_2):

$$r_1 = 0,30 \text{ и } r_2 = 1,70.$$

С целью характеристики молекулярных комплексов в реакции сополимеризации по схеме Алfreя — Прайса найдены значения Q и e при использовании соответствующих величин для ВФИ ($Q = 0,07$ и $e = -0,15$) [4]; для комплекса МА и ВБЭ $Q = 0,36$; $e = 1,17$, для комплекса МА и МС $Q = 0,20$ и $e = 0,67$.

Выводы

1. Установлено, что составы сополимеров трехкомпонентных систем мономеров N-винилфталимид — малеиновый ангидрид — α -метилстирол и N-винилфталимид — малеиновый ангидрид — винил-*n*-бутиловый эфир не могут быть описаны уравнениями обычной теории радикальной тройной сополимеризации.

2. Предполагается, что малеиновый ангидрид с α -метилстиролом или винил-*n*-бутиловым эфиром образует молекулярный комплекс с переносом заряда при соотношении мономеров 1 : 1, и тройную сополимеризацию можно рассматривать как сополимеризацию этого комплекса с N-винилфталимидом.

3. Определены константы сополимеризации систем N-винилфталимид (M_1) — комплекс малеинового ангидрида с винил-*n*-бутиловым эфиром (M_2): $r_1 = 0,16$ и $r_2 = 1,09$ и N-винилфталимид (M_1) — комплекс малеинового ангидрида с α -метилстиролом (M_2): $r_1 = 0,30$ и $r_2 = 1,70$.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
8 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., **A9**, 1720, 1967.
2. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1953.
3. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., **12**, 522, 1944; **14**, 115, 1946.
4. А. Ф. Николаев, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., **A10**, 520, 1968.
5. F. Walling, D. Seydel, K. B. Wolfstirn, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1537, 1948; E. K. Garret, R. L. Gulle, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3958, 1953; T. Asao, T. Kunitako, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1564, 1965; РЖХим, 10T63, 1963.
6. А. Б. Даванков, И. Санто, П. М. Лило, Высокомолек. соед., **5**, 233, 1963.
7. S. Iwatsuki, J. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **68**, 1963, 1965; **A107**, 1965; РЖХим, 13C14, 1966.
8. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт, Ж. физ. химии, **32**, 512, 1958.

УДК 66.095.26:678.76

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ МОНОГИДРОПЕРФТОРПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ НИТРОМЕТАНА

**А. Ф. Николаев, В. К. Белогородская, Е. М. Духненко,
В. И. Нестерова**

В литературе опубликованы работы по полимеризации изопрена под влиянием галогенидов металлов [1—4], но никаких-либо исследований по получению полизопрена в присутствии фторированных органических кислот не имеется. Известны лишь ранние работы, носящие в большинстве случаев качественный характер, по полимеризации изопрена в присутствии сильных минеральных кислот [5, 6].

Для выяснения механизма процесса большой интерес должны представить данные о кинетике полимеризации изопрена под влиянием моногидроперфторпентановой кислоты (ФПК) — $H(CF_2)_5COOH$. Предварительные опыты показали, что реакция полимеризации изопрена в массе очень экзотермична и протекает с взрывной скоростью.