

Выводы

1. Изучено набухание сополимеров тетрагидрофурана с 3-этил-3-хлорметилоксациклогексаном и определены величины плотности энергии когезии (ПЭК) этих полимеров.

2. Показано, что величина ПЭК практически не зависит от состава сополимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
3 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, Э. И. Родина, В. Н. Рейх, В. П. Миронюк, О. П. Галанов, Каучук и резина, 1967, № 2, 4.
2. Дж. Фуркува, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965.
3. G. Gee, Trans. Instn. Rubber Ind., 18, 266, 1943.
4. Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., A10, 405, 1968.
5. W. R. Moore, J. Soc. Dyers and Colourists, 73, 500, 1957.
6. G. Allen, G. Gee, G. Wilson, Polymer, 1, 456, 1960.
7. E. E. Walker, J. Appl. Chem., 2, 470, 1952.
8. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, изд-во «Наука», 1964, стр. 171.
9. K. C. Baranwal, Makromolek. Chem., 100, 242, 1967.
10. P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71, 1953.
11. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., 16, 82, 323, 1955.
12. R. G. Alsop, J. O. Punderson, G. T. Leverett, J. Appl. Polymer Sci., 1, 185, 1959.
13. G. Allen, J. Appl. Chem., 14, 1, 1964.

УДК 66 095.26:678.746

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцимирская

Реакционная способность мономеров и образующихся из них радикалов в реакциях сополимеризации описывается по схеме $Q - e$ двумя параметрами, из которых Q характеризует энергию сопряжения винильной связи с заместителем, а e — полярные (индуктивные) свойства заместителя. Авторы $Q - e$ -схемы [1] отмечали ее противоречивость, заключающуюся в том, что заместитель равным образом влияет на реакционную способность и мономера и радикала. Этот недостаток мало проявляется на константах сополимеризации из-за их относительного характера, но при рассмотрении абсолютных констант скорости роста цепи с позиций $Q - e$ -схемы наблюдается ряд расхождений с экспериментом, часть которых удается исключить, представив константу скорости роста цепи в форме [2]:

$$k_{ij} = k_{ij}^0 \exp (de_i + Se_j - e_i e_j), \quad (1)$$

где k_{ij}^0 — составляющая, не зависящая от полярных свойств заместителя; d и S — постоянные для всех радикальных реакций полимеризации, описывающие соответственно «чувствительность» радикала i и мономера j к полярным свойствам заместителя.

Из формулы (1) следует, что при $d \neq S$ заместитель в разной степени влияет на активность мономера и радикала. В максимальной степени этот эффект должен проявляться на величинах абсолютных констант скорости.

Экспериментальных данных о константах скорости роста цепи $k_p(i = j)$ в литературе относительно мало, и большинство из них относятся к мономерам, имеющим разные Q (или k_{ij}^0), что обуславливает неопределенность в величинах d и S . Ранее [2] найдено: $d = 1,6$ и $S = -0,35$ (в единицах e).

Для выяснения роли полярного фактора существенно иметь данные о k_p для мономеров с близкими Q и разными e . В качестве такой системы нами исследована полимеризация N-винилпирролидона (ВП) в разных средах. Известно, что скорость полимеризации ВП и молекулярный вес полимера возрастают при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в водном растворе [3]. Исследовано также влияние среды на сополимеризацию и полимеризацию винилпиридинов [4], акриламида [5, 6] и других мономеров. В работе [6] найдено, что k_p акриламида уменьшается с возрастанием pH среды. Природа влияния среды на скорость полимеризации в этих работах не была выяснена. Имеющиеся данные свидетельствуют о преимущественном изменении параметра e полярных мономеров при изменении среды.

Методика эксперимента

ВП — технический продукт, дважды переконденсировали в вакууме 10^{-2} мм (по остаточному воздуху) на плавленый KOH, выдерживали в течение суток при комнатной температуре, переконденсировали и перекристаллизовывали в вакууме медленным вымораживанием, приводящим к образованию крупных кристаллов.

Хлористый винил (ХВ) — технический, переконденсировали на плавленый KOH и очищали предполимеризацией на 1—2%.

Тетрагидрофuran (ТГФ) — марки «чистый», последовательно обрабатывали KOH, металлическим натрием и трифенилметилнатрием до появления устойчивого красного цвета.

Метанол — технический, перегоняли, кипятили со стружкой магния и отбирали среднюю фракцию на колонке.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) — перекристаллизовывали из этилового спирта.

Полимеризацию проводили в дилатометрах из молибденового стекла объемом 6—8 мл с капилляром диаметром 0,58 мм в термостате с точностью регулирования температуры $\pm 0,002^\circ$. Уровень жидкости в капилляре измеряли катетометром КМ-6 с точностью 0,001 см. Заполнение дилатометров проводили в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ мм путем переконденсации легкокипящих веществ на предварительно дегазированный раствор ВП с инициатором. $k_p / k_0^{1/2}$ определяли по величине стационарной скорости полимеризации, а k_p / k_0 — методом флюшфотолиза из зависимости [7]: $k_p / k_0 = \Delta M / M \lg I_1 / I_2$, где M — концентрация мономера, ΔM — разность выходов полимера при импульсах света I_1 и I_2 . Воспроизводимость по $k_p / k_0 \pm 10\%$. Контракция ВП определена при 20° по разности плотностей мономера (1,0458) и полимера (1,24) и по сопоставлению выхода полимера с сокращением объема системы; она оказалась равной 16,5 мл/моль. Определение составов сополимеров ВП с ХВ проводили по содержанию хлора. При расчетах использовали систему единиц: моль, л, сек, ккал.

На рис. 1 приведены данные о сополимеризации ВП (M_1) с ХВ в среде дихлорэтана и метанола при 40° . Сополимеры получены с выходами 10—15%. Несмотря на разброс экспериментальных данных, видно, что ВП в метаноле более активен, чем в дихлорэтане. При проведении реакции в дихлорэтане кривые соответствуют константам сополимеризации: $r_1 = 0,34$; $r_2 = 0,55$; $Q_1 = 0,066$ и $e_1 = -1,1$ (при $Q_2 = 0,044$ и $e_2 = 0,2$); при сополимеризации в метаноле $r_1 = 0,73$; $r_2 = 0,74$; $Q_1 = 0,052$ и $e_1 = -0,6$.

Для исследования полимеризации ВП в качестве растворителей были выбраны малоактивные в реакциях передачи цепи ТГФ, дихлорэтан и метанол. Зависимость скорости полимеризации от концентрации ДАК проверена в области концентраций $0,3$ — $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в ТГФ и метаноле и описывается степенью $0,5 \pm 0,05$. Скорость инициирования рассчитывали из константы распада ДАК: $k = 1,58 \cdot 10^{15} \exp - 30800/RT$, принимая, что эффективность инициирования равна 0,7 [8].

Полимеризация N-винилпирролидона

Раствори- тели	T, °C	Концент- рация ВП, моль/л	$k_p / k_0^{0.5}$	$E_p - \frac{1}{2}E_0$	$\Delta \Delta M \cdot 10^5$	$\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^5$	k_p	$k_0 \cdot 10^{-7}$
Тетрагид- рофуран, дихлор- этан	12	3,0	(0,046)	7,6	2,7	0,9	235	2,6
	20	2,9	0,666		4,05	1,3	335	2,6
	25	2,9	0,080		—	—	—	—
	35	2,9	0,130		—	—	—	—
			0,140		—	—	—	—
	45	2,9	0,2; 0,21		—	—	—	—
Метанол	(60)		(0,340)		—	(5,6)	(2050)	—
	10	2,8	(0,087)	7,1	5,5	1,9	435	2,3
	20	2,8	0,130;		7,8	2,8	710	2,5
			0,150		—	—	—	—
	30	2,9	0,210		—	—	—	—
	35	2,9	0,235		—	—	—	—
	45	2,9	0,25		—	—	—	—
	(60)		0,38		—	—	—	—
			(0,66)		—	(10,8)	(4000)	—

* Величины k_p / k_0 определены в узком интервале температур из-за трудностей термостатирования при низких температурах и высокой фоновой скорости — при высоких температурах.

Полимеризацию проводили при концентрации ВП ~ 3 моль/л, полагая, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера. Подтверждением этого является близость величин $k_p / k_0^{0.5}$ при полимеризации в ТГФ, равная при 55° 0,29, и при полимеризации в массе 0,25 [3] и 0,28 * [8].

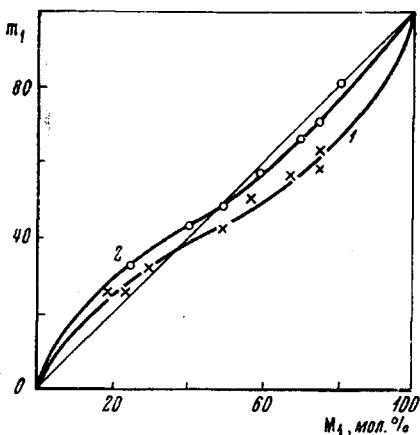


Рис. 1. Зависимость содержания звеньев ВП в сополимере (m_1) от состава исходной смеси при сополимеризации в дихлорэтане (1) и метаноле (2). M_1 — ВП

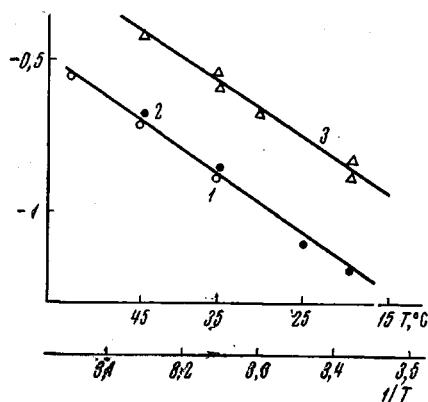


Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{k_p}{k_0^{0.5}}$ (ось ординат) для ВП от температуры при полимеризации в дихлорэтане (1), тетрагидрофуроане (2) и метаноле (3)

На рис. 2 приведены полученные результаты по зависимости $k_p / k_0^{0.5}$ от температуры. В таблице суммированы данные о стационарной и нестационарной кинетике полимеризации ВП в разных средах, на основании которых, полагая $E_0 = 1$ ккал/моль, для k_p получим: при полимеризации в ТГФ $k_p = 3,4 \cdot 10^8 \exp - 8100/RT$ и при полимеризации в метаноле $k_p = 3,16 \cdot 10^8 \exp - 7600/RT$.

* При контракции 16,5.

Из таблицы видно, что большая скорость полимеризации ВП в метаноле обусловлена практически полностью большей величиной k_p по сравнению с полимеризацией в ТГФ и дихлорэтане, поскольку k_0 не меняется в пределах ошибок опыта при изменении растворителя. Различие в константах скорости роста цепи вызвано изменением свойств заместителя при изменении растворителя. Взаимодействие метанола с полимеризующимся мономером через водородную связь, видимо, имеет сложный механизм, так как кроме образования водородной связи через два атома — азот и кислород — пирролидонового кольца, следует ожидать изменения энергии водородной связи в ходе реакции вследствие перехода винильной связи в радикал. Это затрудняет количественную интерпретацию результатов. Однако на любой стадии реакции метанол выступает по отношению к пирролидоновому кольцу в качестве акцептора неподеленной пары электронов.

Из-за преимущественно электростатической природы водородной связи в основном должна меняться электроотрицательность пирролидонового кольца, т. е. параметр e , и в значительно меньшей степени — параметр Q . Данные о сополимеризации ВП (см. рис. 1) подтверждают это: изменение констант сополимеризации в большей мере обусловлены изменением e от $-1,1$ при сополимеризации в дихлорэтане до $-0,6$ — в метаноле. Следует отметить, что при полимеризации в метаноле величина e относится к комплексу мономера с растворителем, состав и структура которого в ходе реакции могут меняться. Изменение e в этих пределах соответствует по формуле (1) с вышеприведенными коэффициентами d и S изменению k_p в 4,3 раза. В действительности наблюдается увеличение k_p всего в два раза (см. таблицу).

Причина расхождения, кроме экспериментальных ошибок, вносимых главным образом неточностями в определении e , может быть обусловлена несколько завышенными значениями d и S , а также изменением энергии водородной связи в ходе реакции. Для выяснения этого необходимы данные о полимеризации других мономеров.

Обращает внимание относительно большая величина k_p для ВП по сравнению с k_p для мономеров, имеющих близкие Q ; например, для винилацетата при 60° $k_p = 1700$ [9]. При выполнении зависимости (1) для ВП и винилацетата следовало ожидать меньшей величины k_p для ВП. В то же время величина $E_p - \frac{1}{2}E_0$ в соответствии с зависимостью (1) для ВП на 2—3 ккал больше, чем для винилацетата, следовательно, различие в k_p обусловлено различием в предэкспонентах, неучитываемым формулой (1).

Выводы

1. Определены кинетические и структурные параметры полимеризации N-винилпирролидона и их изменение в зависимости от среды.
2. Найдено, что возрастание e от $-1,1$ до $-0,6$ приводит к увеличению k_p для винилпирролидона в два раза.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
3 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А л ф р е й, Дж. Б о р е р, Г. М а р к, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
2. Ю. Л. С п и р и н, Кинетика и катализ, 8, 38, 1967.
3. И. В. Б р ейт ен ба х, Сб. Химия и технология полимеров, под ред. Р. Хувинка и А. Ставермана, изд-во «Химия», 1965, стр. 266.
4. Ю. Д. С ем ч и к о в, А. В. Р я б о в, В. Н. К а ш а е в а, Высокомолек. соед., Б10, 57, 1968.
5. В. Ф. Г р о м о в, А. В. М а т в е е в а, А. Д. А б к и н, П. М. Х о м и к о в с к и й, Е. И. М и р о х и н а, Докл. АН СССР, 179, 374, 1968.
6. J. C u g g i e, F. S. D a i n t o n, N. S. W a t t, Polymer, 6, 451, 1965.
7. Ю. Л. С п и р и н, Т. С. Я ц и м и р с к а я, Теоретич. и экспер. химия, 4, 849, 1968.
8. В. А. А г а с а н д я н, Э. А. Т р о с м а н, Х. С. Б а г д а с а р յ а н, А. Д. Л и т м а н о в и ч, В. Я. Ш т е р н, Высокомолек. соед., 8, 1580, 1966.
9. Х. С. Б а г д а с а р յ а н, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.