

УДК 541.(64+515):542.952

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N-ВИНИЛ-N-МЕТИЛАЦЕТАМИДА В РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 1995 г. Д. В. Кириченко, В. В. Изволенский, Ю. Д. Семчиков

Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 30.01.95 г.

Методом газожидкостной хроматографии измерены скорости исчерпания мономеров при сополимеризации N-винил-N-метилацетамида с винилацетатом и стиролом в инертном растворителе до глубоких конверсий. Определены относительные активности мономеров: $r_{\text{вма}} = 4.79$ и $r_{\text{ва}} = 0.57$; $r_{\text{вма}} = 0.07$ и $r_{\text{стирол}} = 19.25$. Построены кривые дифференциального состава сополимера. Рассчитаны параметры реакционной способности ВМА $Q_{\text{вма}} = 0.062$ и $e_{\text{вма}} = -1.07$. Показано, что определенные по экспериментальным данным величины $Q_{\text{вма}}$ и $e_{\text{вма}}$ хорошо согласуются с теоретически ожидаемыми из квантово-химических корреляций.

N-виниламиды образуют большую группу мономеров, отличающихся природой заместителя при атоме азота. По этому признаку различают N-виниламиды с заместителем циклической (N-винилпирролидон, N-винилкапролактам и другие) и нециклической (N-винилформамид, N-винил-N-метилформамид, N-винил-N-метилацетамид (ВМА) и другие) структуры. Среди них к настоящему времени детально изучен лишь N-винилпирролидон, который используется для производства водорастворимых полимеров с широким спектром свойств, в том числе биологически-активных сополимеров [1]. В последнее время существенно возрос интерес к представителям N-виниламидов нециклического ряда [2] в связи с возможностью их использования для синтеза и модификации ряда полимерных материалов, обладающих ценными свойствами. Однако закономерности сополимеризации нециклических N-виниламидов, за исключением N-винилформамида [3, 4], остаются неизученными. Поэтому представляло интерес определить параметры реакционной способности одного из представителей этой группы мономеров – ВМА, данных по которой в литературе не обнаружено, путем сополимеризации его с хорошо изученными мономерами (в данном случае со стиролом и винилацетатом (ВА)). Для определения относительных активностей мономеров в настоящей работе применялся "кинетический" метод [5], что, по нашему мнению, имеет самостоятельное научное значение, поскольку этот метод характеризуется рядом преимуществ, в частности он дает возможность

усреднения величин r_1 и r_2 не только по составу мономерной смеси, но и по конверсии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед использованием все промышленные мономеры подвергали очистке: ВМА перегоняли при пониженном давлении ($T_{\text{кип}} = 337 \text{ K}$ при $p = 2.4 \text{ кПа}$, $n_D^{20} = 1.483$), стирол сушили над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли при пониженном давлении в присутствии гидрохинона; ВА сушили над прокаленным хлористым кальцием, перегоняли при атмосферном давлении и собирали фракцию с $T = 346 \text{ K}$. Во всех опытах использовали свежеперегнанные мономеры. Содержание основного вещества контролировали хроматографически, оно составляло 99.6 - 99.9 мас. %.

Сополимеризацию ВМА с ВА и стиролом проводили в специальных ампулах, позволяющих отбирать пробы в ходе сополимеризации. Растворы мономеров в диоксане, толуоле, бензоле предварительно освобождали от кислорода перемораживанием в вакууме, затем над поверхностью раствора создавалась аргоновая атмосфера. Сополимеризацию проводили при 333 К (инициатор ДАК) до конверсий 60 - 70 мол.%, осуществляя контроль за текущими концентрациями мономеров методом ГЖХ с помощью прибора "Цвет 500". Пробы реакционной смеси объемом 3 мкл периодически отбирали по ходу реакции из ампулы со специальным затвором, исключающим контакт с внешней атмосферой, и помещали в испаритель хроматографа, где полимер отделяли от летучих компонентов посредством сорбции на фильтре из стекловаты. Для определения содержания компонентов применяли метод внутреннего стандарта [6].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5425).

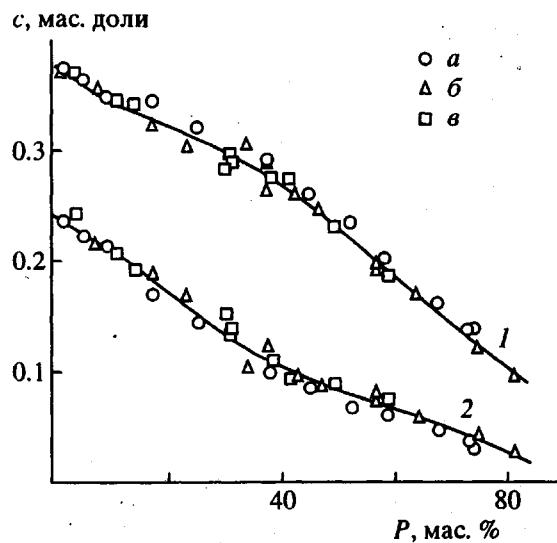


Рис. 1. Зависимость содержания с мономерами ВА (1) и ВМА (2) в реакционной массе от конверсии P при сополимеризации в диоксане (а), бензоле (б) и толуоле (в). Исходный состав мономерной смеси 40 мол. % ВМА, [ДАК] = 0.1 моль/л; $[M_1] + [M_2] = 6.7$ моль/л; $T = 333$ К.

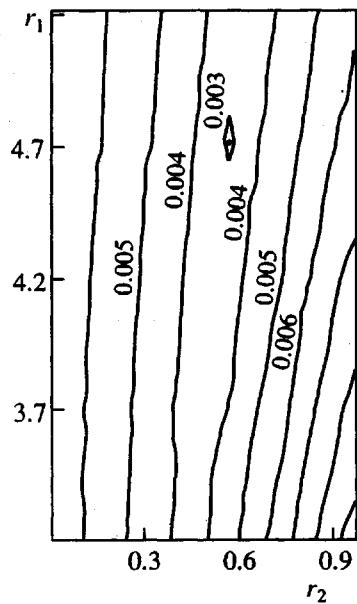


Рис. 2. Фрагмент поверхности функции невязки для системы ВМА-ВА.

Полученные сополимеры глубокой конверсии высаживали в диэтиловый эфир (ВМА-ВА) или в серный эфир (ВМА-стирол) для определения достигнутой конверсии гравиметрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Газохроматографическое определение составов сополимеризующейся смеси предусматривает

необходимость отбора проб из реактора вплоть до глубоких конверсий. Совершенно очевидно, что это можно осуществить при сополимеризации в растворителе, так как при сополимеризации в массе вязкость смеси ограничивает предел определения конверсией 20 - 30 мол. %. При этом для определения "истинных" относительных активностей r_1 и r_2 (обусловленных лишь химическим строением мономеров) растворитель должен быть инертным. На рис. 1 приведены данные по раздельному исчерпанию мономеров при сополимеризации ВМА с ВА в среде диоксана, бензола и толуола. Во всех случаях сополимеризация протекала гомогенно и, как видно, природа растворителя не оказывала влияния на скорость исчерпания мономеров. Для проведения исследований в качестве растворителя был выбран диоксан как обеспечивающий наиболее полное хроматографическое разделение пиков компонентов реакционной смеси.

Обработка хроматографических данных позволила рассчитать все текущие параметры сополимеризующейся системы: концентрацию мономеров методом внутреннего стандарта, состав мономерной смеси, конверсию, валовый и мгновенный состав сополимера методом материального баланса, а также построить интегральные и дифференциальные кривые распределения по составу. Для определения величин относительных активностей мономеров использовали метод подобранной кривой, а именно зависимости валового состава сополимера от конверсии, в котором величины r_1 и r_2 варьировались в очень широком пределе, для каждой пары r_1 и r_2 рассчитывали теоретическое значение конверсии (по уравнению Мейера-Лоури [7]) и состав сополимера (по Скейстру [7]) и сравнивали их с экспериментальными данными. Количественно отклонение расчета от эксперимента описывалось функцией невязки, которая имела следующий вид:

$$F(r_1, r_2) = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n \left[(P_{i,j}^{\text{эксп}} - P_{i,j}^{\text{расч}})^2 + (F_{i,j}^{\text{эксп}} - F_{i,j}^{\text{расч}})^2 \right],$$

где $P_{i,j}^{\text{эксп}}$ и $P_{i,j}^{\text{расч}}$ — экспериментальная и расчетная конверсия; $F_{i,j}^{\text{эксп}}$ и $F_{i,j}^{\text{расч}}$ — экспериментальный и расчетный валовый состав сополимера; k — число экспериментов с различным исходным составом мономерной смеси (в данном случае $k = 3$); n — число экспериментальных точек за каждой конверсионной кривой.

На рис. 2 представлен фрагмент поверхности функции невязки в области ее глобального минимума в интервале допустимых значений относительных активностей для исследуемой мономерной пары ВМА-ВА. Оптимальные значения r_i ,

отвечающие минимуму $F(r_1, r_2)$, оказались равными $r_1 = 4.79$ и $r_2 = 0.57$ для ВМА и ВА соответственно. На рис. 3 приведена зависимость валового состава сополимера ВМА-ВА от конверсии. Точки соответствуют экспериментальным данным, кривые – теоретическим зависимостям, рассчитанным по определенным выше относительным активностям мономеров. Видно, что рассчитанные конверсионные кривые достаточно хорошо аппроксимируют экспериментальные точки, что свидетельствует об адекватности определенных нами кинетических параметров для описания сополимеризации ВМА и ВА в рамках концевой модели. Аналогичным образом определены относительные активности при сополимеризации мономерной пары ВМА-стирол, которые оказались равными $r_1 = 0.07$ и $r_2 = 19.25$ соответственно.

Как отмечалось ранее, обработка хроматографических данных позволила рассчитать текущие, т.е. мгновенные составы мономерной смеси и сополимера при любой конверсии. По ним были построены кривые мгновенного состава сополимера без стандартной рутинной процедуры выделения и анализа состава сополимера начальной конверсии. Эти кривые для систем ВМА-ВА и ВМА-стирол приведены на рис. 4. Точки на этом рисунке соответствуют экспериментальным значениям, линии – рассчитанным зависимостям состава сополимера от состава мономерной смеси по уравнению Майо-Льюиса с использованием найденных r_1 и r_2 . Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных свидетельствует об адекватности определения относительных активностей “кинетическим” методом и указывает на усреднение их по конверсии и составу мономерной смеси одновременно. Следует отметить, что приведенные на рис. 4 экспериментальные зависимости отличаются от кривых состава сополимера начальной конверсии, по которым в основном определяли активности мономеров до настоящего времени. Построенные нами кривые являются зависимостями мгновенного дифференциального состава сополимера, т.е. зависимостями мгновенного состава образующегося сополимера от мгновенного состава мономерной смеси для любой конверсии. На традиционных кривых состава сополимера приводится состав валового сополимера начальной конверсии, который принято считать однородным, но который, конечно, не является таковым при сополимеризации мономеров с существенно отличающимися активностями.

По найденным r_1 и r_2 при сополимеризации ВМА с ВА и стиролом решением основного уравнения схемы Алфрея-Прайса [8] определены параметры Q и e для ВМА. Они оказались равными $Q = 0.062$ и $e = -1.07$. Адекватность определения Q и e оценена исходя из полученных нами в работе [9] квантово-химических корреляций, где

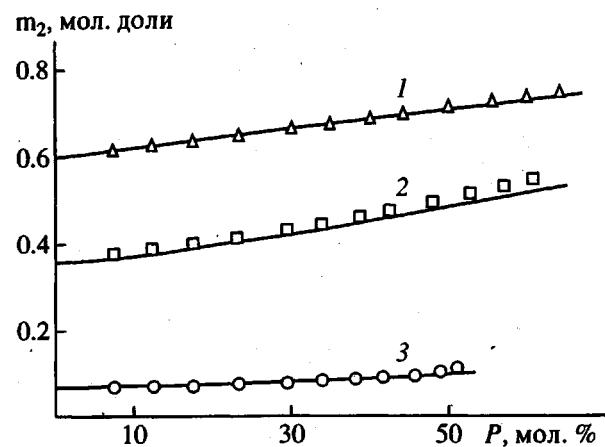


Рис. 3. Зависимость состава валового сополимера ВМА-ВА от мольной конверсии P для исходной мономерной смеси с содержанием ВА 80% (1), 60% (2) и 20% (3). m_2 – мольная доля ВА в сополимере.

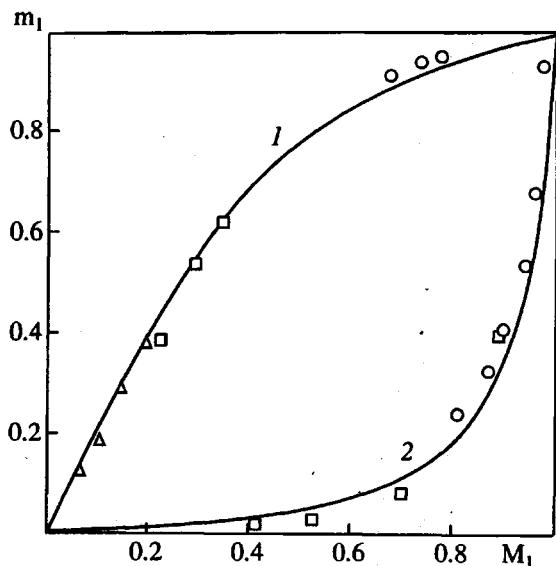


Рис. 4. Кривая мгновенного состава сополимера ВМА-ВА (1) и ВМА-стирол (2). M_1 , m_1 – мольная доля ВМА в мономерной смеси и сополимере соответственно. $[ДАК] = 0.1$ моль/л; $[M_1] + [M_2] = 6.7$ моль/л; $T = 333$ К.

подробно описаны выполненные расчеты электронного строения 33 мономеров. В данной работе в качестве критерия для сравнения воспроизводятся одна из обнаруженных в [9] корреляций между значением $\lg Q$ и порядком двойной связи мономеров общей структуры $X-N-CH=CH_2$ (рис. 5) и корреляция между величиной параметра e и π -электронной плотностью (заселенностью p_z -орбитали) на β -атоме углерода двойной связи (рис. 6). Из рис. 5 следует, что для ряда мономеров, у которых виниловая группа присоединена к

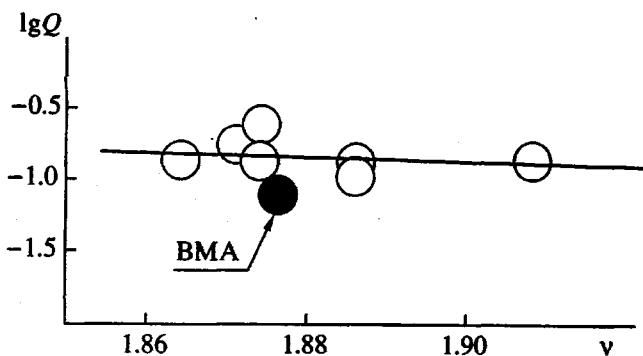


Рис. 5. Зависимость $\lg Q$ от порядка C=C-связи виниловой группы v для мономеров с двойной связью, присоединенной к атому азота.

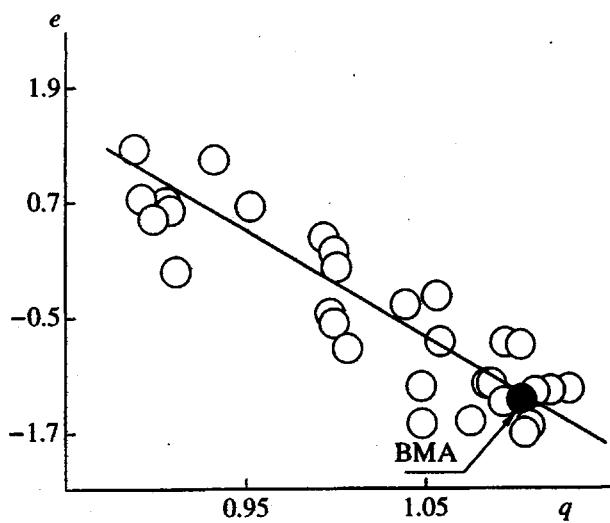


Рис. 6. Зависимость параметра e от заселенности p_z -орбитали β -углерода виниловой группы q .

атому азота, величина параметра Q практически не зависит от порядка двойной связи и определяется лишь типом системы сопряжения. Определенная нами величина Q_{VMA} достаточно близко к значению, характерному для этой группы мономеров. Из рис. 6 видно, что точка, отвечающая значению параметра e для VMA, хорошо согласуется с уравнением корреляционной прямой, которое описывает связь между значением параметра e и π -электронной плотностью на β -атоме углерода для 32 мономеров. Таким образом, найденные для VMA значения Q и e (выделены на рис. 5 и 6) хорошо согласуются с теоретически ожидаемыми из расчетов электронных параметров двойной связи мономеров, что свидетельствует о корректности полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970. С. 150.
- Кириш Ю.Э. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 98.
- Chang Yihua, McCormick Charles L. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 18. P. 4814.
- Kathmann Erich E.L., McCormick Charles L. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 19. P. 5249.
- Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988. С. 186.
- Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. М.: Мир, 1991.
- Оудан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. С. 616.
- Alfrey T., Price C.C. // J. Polymer Sci. 1947. V. 2. P. 101.
- Игнатов С.К., Семчиков Ю.Д., Изволенский В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 4. С. 709.

Reactivity of N-Vinyl-N-Methylacetamide in Radical Copolymerization

D. V. Kirichenko, V. V. Izvolenskii, and Yu. D. Semchikov

Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University of Nizhnii Novgorod
Prospect Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract – Rates of monomer consumption in copolymerization to high conversions of N-vinyl-N-methylacetamide with vinyl acetate and styrene in an inert solvent were measured using gas chromatography. Reactivity ratios of the monomers were determined: $r_{\text{VMA}} = 4.79$ and $r_{\text{VA}} = 0.57$; $r_{\text{VMA}} = 0.07$ and $r_{\text{St}} = 19.25$. Curves that describe the instantaneous composition of copolymer as a function of monomer composition were plotted. Parameters of the Alfrey–Price scheme were calculated for VMA: $Q_{\text{VMA}} = 0.062$ and $e_{\text{VMA}} = -1.07$. The magnitudes of Q_{VMA} and e_{VMA} derived from experimental data agree well with those deduced on the basis of quantum-chemical correlations.