

РАДИАЦИОННАЯ ЖИДКОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА

ДЬ. ХАРДИ, Й. ВАРГА, Г. НАДЬ и А. ХЕЛЬЦ

Политехнический Институт, Будапешт, Кафедра пластических масс и резины

(Поступило 11 января 1965 г.)

Жидкофазную полимеризацию и сополимеризацию N-винилсукцинимида (NВСИ) изучали многие группы исследователей [1—5]. Ими установлено, что NВСИ легко и с большой скоростью полимеризуется по свободно-радикальному механизму, но катионные и анионные катализаторы также могут вызывать полимеризацию NВСИ [2]. Кинетику полимеризации NВСИ характеризовали лишь качественно. Отсутствие данных количественной кинетики полимеризации, повидимому, объяснимо двумя основными трудностями; во-первых, исключительно большой склонностью NВСИ к полимеризации особенно трудно управляемой в блоке, во-вторых, из-за сравнительно высокой температуры плавления вместе с большой склонностью к полимеризации причиняет затруднения процессу приготовления смеси мономер-инициатор.

При радиационной полимеризации упомянутые выше трудности исчезают, т. к. скорость инициирования может изменяться в весьма широких пределах и отпадает необходимость приготовления смесей мономера с инициатором.

В данной работе нами изучалась кинетика полимеризации NВСИ, инициированной гамма-излучением, и исследовались закономерности радиационного поведения мономера.

Экспериментальная часть

NВСИ синтезировался нами по прописи [6] и трижды перекристаллизовывался из изо-пропилового спирта. $T_{пл} = 48^\circ \text{C}$. Используемые для растворения и высаждения полимера дихлорэтан и метанол очищались перегонкой. Для вискозиметрических измерений использовался хлороформ аналитически чистый фирмы Реанал. Дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) перекристаллизовывался из бензола, а радикал Бенфильда — из лигроина. Эти радикалы любезно были предоставлены нам др. Г. В. Путырской и Л. Шюмеги, за что мы выражаем им свою благодарность.

Для полимеризации нами использовался кобальтовый источник на 500 кюри Исследовательского Института Пластмассовой Промышленности. Кинетика полимеризации изучалась в 15 мл-овых дилатометрах, которые предварительно очищались от кислорода. Полимеризация проводилась до 10—20%-ного превращения, после чего облучение прекращалось, а система замораживалась. Затем дилатометры вскрывались, смесь полимера и мономера растворялась в дихлорэтано, полимер же высаждался метанолом, отфильтровывался, промывался метанолом и высушивался под вакуумом до постоянного веса при комнатной температуре. Молекулярный вес поли-NBCИ определялся с помощью уравнения $[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,82}$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость поли-NBCИ-а в растворе хлороформа при 20° С в мл/г [2]. Дозиметрия проводилась с помощью раствора Фрикке.

Результаты и их обсуждение

Полимеризацию NBCИ-а в интервале 50—80° С исследовали при сравнительно небольшой мощности дозы. На рис. 1 показаны кинетические кривые при различных мощностях дозы, на рис. 2 те же данные при различных температурах. Результаты кинетических исследований сведены в таблицу 1. Из опытных данных вытекает, что скорость полимеризации представляет собой линейную зависимость из корня квадратного мощности дозы (рис. 3). Этот факт и способность стабильных свободных радикалов (ДФПГ и радикала Бенфильда) ингибировать радиационную полимеризацию NBCИ-а

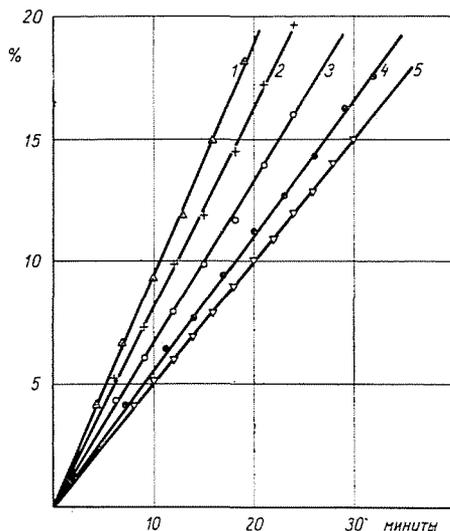


Рис. 1. Кинетика полимеризации N-винилсукцинимид при 60° С при различных мощностях дозы. (Номера кривых соответствуют числам в таблице 1.)

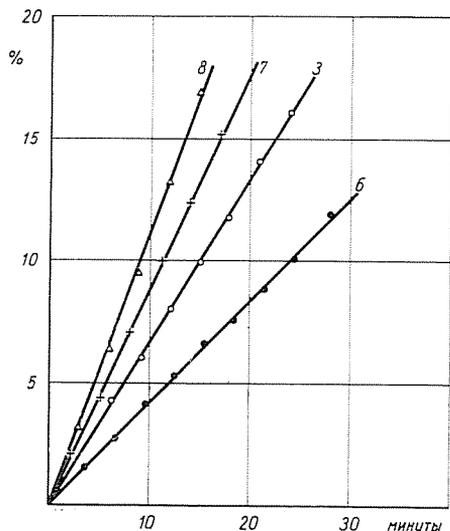


Рис. 2. Кинетика полимеризации N-винилсукцинимида при постоянной мощности дозы и различных температурах. (Номера кривых соответствуют числам в таблице 1.)

Таблица 1

Данные, характеризующие инициированную гамма-лучами полимеризацию N-винилсукцинимида

№	Температура °C	Мощность дозы р/час	концентрация мономера моль/литр	$\gamma \cdot 10^4$ моль/л.сек	$P \cdot 10^{-3}$	$k_p/k_t \cdot 10^4$	$k_p/k_t^{1/2}$
1.	60	2480	7,96	12,40	6,41	1,56	2,16
2.	60	1840	7,96	10,80	6,56	1,52	2,16
3.	60	1430	7,96	8,82	6,56	1,52	2,16
4.	60	1030	7,96	7,36	6,56	1,52	2,16
5.	60	700	7,96	6,64	—	—	2,16
6.	50	1430	8,04	5,36	8,54	1,17	1,20
7.	70	1430	7,91	11,58	5,27	1,90	2,64
8.	80,5	1430	7,85	14,55	4,61	2,17	3,35

указывает на радикальный механизм процесса. Поэтому последующие экспериментальные данные нами обсуждаются с точки зрения кинетики радикальной полимеризации [7].

В таблице 1 помещены данные по средней степени полимеризации полимеров, полученных при различных условиях. Из данных таблицы 1 видно, что

1. с подъемом температуры снижается степень полимеризации,
2. при данной температуре степень полимеризации не зависит от мощности дозы и от скорости полимеризации.

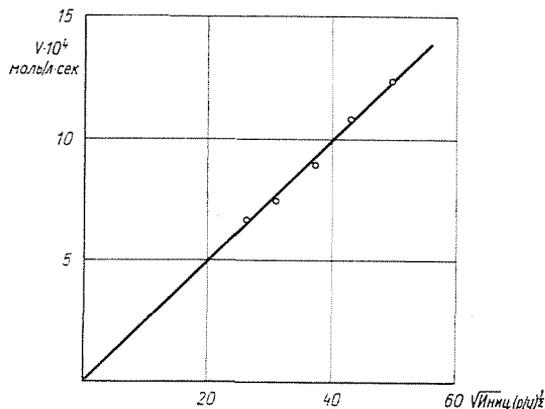


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации N-винилсукцинимида от корня квадратного мощности дозы при 60° С

Из этих данных следует, что между степенью полимеризации (P) и скоростью полимеризации НВСИ-а обычная зависимость упрощается до выражения [7]

$$\frac{1}{P} \approx \frac{k_M}{k_P} \quad (1)$$

где k_M — константа скорости реакции переноса цепи мономером, k_P — константа скорости реакции роста цепи. На основе уравнения (1) можно установить величину постоянной переноса цепи $\frac{k_M}{k_P}$, которые внесены в таблицу

1. Из зависимости $\frac{k_M}{k_P}$ от температуры (рис. 4) может быть рассчитана разность энергий активации реакции переноса цепи мономером E_M и реакцией роста цепи E_P

$$E_M - E_P = 5,2 \text{ ккал/моль.}$$

Но т. к. в случае НВСИ-а степень полимеризации не зависит от скорости полимеризации (V), с точки зрения характеристики мономеров важная величина $k_P/k_0^{1/2}$ может быть определена лишь при знании скорости

иницирования ($V_{и}$) с помощью уравнения

$$V = V_{и}^{1/2} \cdot \frac{K_p}{k_0^{1/2}} \cdot M_0 \quad (2)$$

где k_0 — константа скорости реакции обрыва цепи, M_0 — исходная концентрация мономера.

Наиболее распространенным и наиболее надежным способом определения скорости инициирования является ингибирование с помощью свободных стабильных радикалов [7, 8], поскольку в этих условиях не наблюдается побочных реакций (разложения, реакций с молекулами мономеров, вторичных замедлений).

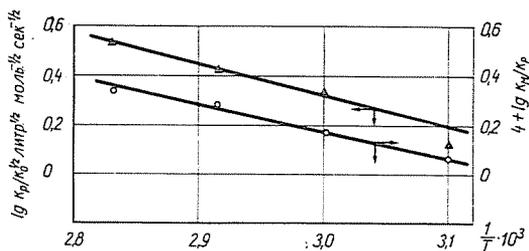


Рис. 4. Зависимость $k_p/k_0^{1/2}$ и k_M/k_p от температуры

При изучении полимеризации NВСИ-а с использованием ДФПГ-а в качестве ингибитора нам не удалось получить удовлетворительных результатов, т. к. после исчезновения характерного цвета ДФПГ-а, полимеризация происходит с очень низкой скоростью, например, в присутствии $6 \cdot 10^{-5}$ моль/литр ДФПГ после периода ингибирования (8—10 часов) в течение 40 часов образовалось лишь 4% полимера. Замедляющее действие продуктов реакции ДФПГ-а с другими радикалами можно наблюдать на примере и других многочисленных мономеров, таких, как например, метилметакрилат, винилацетат [7]. Замедляющее действие тем сильнее, чем реакционноспособнее образуемый из мономера радикал.

Из-за большого вторичного замедляющего действия продуктов реакции ДФПГ-а в наших последующих исследованиях нами использовался радикал Бенфильда, который по данным Т. Бережных и Ф. Тюдеша [9] не вызывает вторичного замедляющего действия даже в случае очень активного винилацетатного радикала. На рис. 5 изображены кинетические кривые в присутствии различных количеств радикала Бенфильда. Можно заметить, что после израсходования ингибитора скорость полимеризации меньше, чем в реакции без ингибитора, и степень вторичного замедляющего действия возрастает с ростом концентрации ингибитора (таблица 2). Между периодом ингибирования ($\tau_{инг}$) и концентрацией радикала Бенфильда ($c_{и}$) в пределах

Таблица 2

Полимеризация N-винилсукцинимида, ингибированная радикалом Бенфильда, при 60° С и мощности дозы 700 р/час

№	Концентрация ингибитора $C_{\text{и}} \cdot 10^5$ моль/литр	Период индукции минуты	$v \cdot 10^4$ моль/л. сек.	$V_{\text{и}} \cdot 10^{10}$ моль/л. сек.
1.	—	—	6,64	—
2.	4,32	43	5,53	16,70
3.	17,35	205	5,17	14,10
4.	27,42	295	4,14	15,50
5.	75,30	930	1,90	13,50
			среднее:	14,95

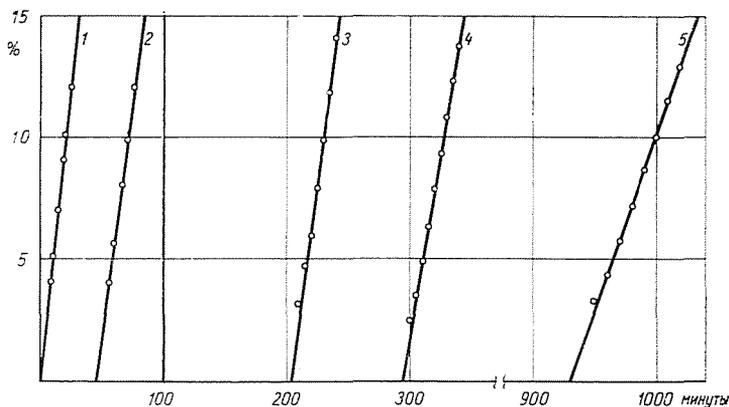


Рис. 5. Влияние концентрации радикала Бенфильда на полимеризацию N-винилсукцинимида. (Номера кривых соответствуют числам из таблицы 2.)

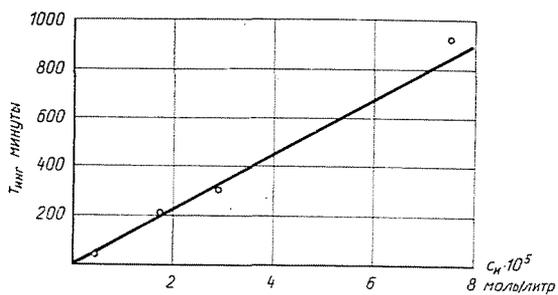


Рис. 6. Зависимость величины периода ингибирования от концентрации радикала Бенфильда при 60° С и при мощности дозы 700 р/час

ошибки опыта наблюдается линейная зависимость (рис. 6). Средняя скорость ингибирования, рассчитанная по данным рис. 6 при 60° С и мощности дозы 700 р/час.

$$V_{\text{и}} = 14,95 \cdot 10^{-10} \text{ моль/литр.сек.}$$

Из значения $V_{\text{и}}$ количество иницирующих радикалов $G_{\text{ин}} = 9,0$, что по своей величине близко к данным, полученным с другими неароматическими мономерами [10].

Зная величину $V_{\text{и}}$, можно определить значение $k_p/k_0^{1/2}$, которая по нашим данным при 60° С равна 2,17 моль^{-1/2}·сек^{-1/2}·литр^{1/2}. Исходя из обычно принятого предположения, что в случае радиационного иницирования $V_{\text{и}}$ независима от температуры, и представляет собой линейную зависимость от мощности дозы, и, зная скорости иницирования и полимеризации, можно определить значения $k_p/k_0^{1/2}$ при различных температурах (таблица 1). Исходя из зависимости $k_p/k_0^{1/2}$ от температуры (рис. 4) величина

$$E_p - 1/2 E_0 = 5,7 \text{ ккал/моль}$$

может быть рассчитана, где E_0 — энергия активации реакции обрыва цепи.

Из наших опытных данных может быть установлено, что большая скорость полимеризации НВСИ-а связана с непривычно большой величиной $k_p/k_0^{1/2}$. Значение $k_p/k_0^{1/2}$ больше, чем в случае образующего очень активный радикал винилацетата [7, 9]. Как известно, величина $k_p/k_0^{1/2}$ тем больше, чем активнее образующийся из мономера радикал [7]. В случае НВСИ-а большая величина $k_p/k_0^{1/2}$ может быть объяснена только сниженной величиной скорости обрыва цепи, т. к. на основании исследований по сополимеризации [2—5] реакционная способность винилацетатного радикала больше, чем у радикала НВСИ. По всей вероятности, сниженное значение величины k_t связано с влиянием большого по объему полярного заместителя в винильной группе, который стерически препятствует соединению двух макрорадикалов.

Принимая во внимание, что полимеризацию проводили в интервале температур, близких к точке плавления, представляется вполне допустимым объяснение, что в процессе радиационной полимеризации НВСИ-а полимеризация уже в самом начале происходит в условиях гель-эффекта.

Резюме

Кинетику радиационной полимеризации N-винилсукцинимид в жидкой фазе характеризует проходящая в большой степени реакция переноса цепи мономером и большая величина отношения $k_p/k_0^{1/2}$. Последнее может быть объяснено малой величиной k_0 , что в свою очередь связано или со стерическими затруднениями, вызванными присутствием большого полярного заместителя в винильной группе, или же влиянием гель-эффекта с самого начала полимеризации.

Литература

1. Николаев, А. Ф., Ушаков, С. Н., Красносельская, И. Г.: Известия А. Н. СССР Отд. Хим. Наук 1627. 1959.
2. SCHLUMBOG, P. C.: Beitrag zur Polymerisation der N-Vinylsuccinimids. Diss. Dokt. techn. Wiss. Eidgenöss. Techn. Hochschule. Zürich. Juris-Verlag. 1960.
3. FURUKAWA, I., TSURUTA, T., YAMAMOTO, N., FUKUTANI, H.: J. Polym. Sci. **37**, 215 (1959).
4. НОРФЕ, Н., SCHLUMBOG, P.: Макромол. Chem. **43**, 173. (1961).
5. Николаев, А. Ф., Ушаков, С. Н., Мишкилеева, Л. С.: Высокомолекул. Соед. **6**, 287 (1964).
6. Николаев, А. Ф., Ушаков, С. Н.: Известия А. Н. СССР Отд. Хим. Наук 1235. 1957.
7. Багдасарьян, Х. С.: Теория радикальной полимеризации. Изд. А. Н. СССР Москва 1959.
8. TüDÖS, F.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **12**, 455 (1959).
9. FÖLDESNE BEREZSNICH, T., TüDÖS, F.: Magyar Kémiai Folyóirat **70**, 201 (1964).
10. SHAPIRO, A.: Radiation Chemistry of Polymeric Systems. Interscience Publ. New York—London 1962.

Dr. Gyula HARDY

József VARGA

Gábor NAGY

Attila HELCZ

Budapest, XI., Sztoczek u. 2—4. Hungary.