

**СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА-1,3
С 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНОМ**

I. КОНСТАНТЫ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОСТАВ СОПОЛИМЕРОВ

В. Л. Цаймингольд, М. И. Фарберов, Г. А. Бугрова

За последнее время в иностранной литературе появился ряд сообщений о свойствах сополимеров, получаемых при сополимеризации бутадиена с 2-метил-5-винилпиридином. Указывается, что сополимеры, содержащие 15—30 % метилвинилпиридина (МВП), вулканизованные в присутствии полихлоридов, способных образовывать с азотом пиридинового кольца четвертичные аммониевые соли (например, в присутствии бензотрихлорида), обладают хорошей стойкостью к смазочным маслам при высокой морозостойкости [1,2]. Латексы на основе сополимеров бутадиена и МВП в пропиточных составах для шинного корда из искусственного шелка или капрона обеспечивают значительное повышение (в несколько раз) прочности связи между кордом и резиной [3—5]. Рейлсбек и др. [6] показали, что сополимеры бутадиена с МВП в резиновых смесях общего назначения имеют значительные преимущества перед бутадиенстирольными по гистерезисным свойствам и сопротивлению истиранию; это подтверждено и нашими работами [7]. Однако, несмотря на очевидное техническое значение сополимеров бутадиена с МВП, в литературе отсутствуют данные о константах сополимеризации для этой системы и о составе сополимеров.

Настоящая работа имеет целью определить константы сополимеризации бутадиена с МВП и интегральный и дифференциальный составы их сополимеров в зависимости от состава исходной смеси и глубины превращения.

Экспериментальная часть

Бутадиен был очищен трехкратной перегонкой и имел концентрацию 99,9 %.

2-Метил-5-винилпиридин был получен из амиака и паральдегида, дважды ректифицированный в присутствии 0,1 % серы как ингибитора, имел т. кип. $75^{\circ}/15 \text{ mm}$, $n_D^{20} 1,5448—1,5450$; содержание МВП — 99,5—99,8 %.

Динитрил азоизомасляной кислоты, применявшейся в качестве инициатора, имел концентрацию 99,9 %.

Методика и аппаратура. Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах при 70° . В ампулы помещали навески бутадиена и МВП и 0,2 % (от общего веса навески) динитрила азоизомасляной кислоты. Заполнение ампул производили по методу, предложенному Алfreем, Борером и Марком [8]. Ампулу взвешивали, вводили МВП и навеску инициатора. Затем ампулу охлаждали сухим льдом, перегоняли в нее бутадиен, запаивали, давали ей нагреться до комнатной температуры, взвешивали и по разности определяли вес бутадиена в смеси. Наблюдение за ходом процесса вели по изменению вязкости содержимого ампулы. Процесс прекращали при достижении вязкости изучаемой системы, аналогичной вяз-

кости глицерина. Ампулы охлаждали и вскрывали; их содержимое количественно переносили в химические стаканы и сополимер трижды пересаждали и сушили до постоянного веса при 40°.

Состав сополимера рассчитывали по содержанию азота, определенного по методу Дюма. Параллельно состав сополимера определяли рефрактометрически по формуле:

$$X = \frac{n_D^{20} - 1,5163}{0,000725}, \quad (1)$$

где X — содержание связанного МВП в %; n_D^{20} — найденный показатель преломления исследуемого сополимера; 1,5163 — показатель преломления полибутадиена; 0,000725 — изменение показателя преломления, соответствующее 1% связанного МВП.

Сходимость результатов по обоим методам была достаточно хорошей. Расчет констант сополимеризации производили по интегральному уравнению Майо и Льюиса [9]:

$$r_2 = \frac{\lg \frac{M_2^0}{M_2} - \frac{1}{p} \lg \frac{1-p(M_1/M_2)}{1-p(M_1^0/M_2^0)}}{\lg \frac{M_1^0}{M_1} + \lg \frac{1-p(M_1/M_2)}{1-p(M_1^0/M_2^0)}}, \quad (2)$$

где M_1^0 и M_2^0 — начальные концентрации МВП и бутадиена; M_1 и M_2 — концентрации МВП и бутадиена, не вступивших в реакцию. Константа сополимеризации r_1 для радикала МВП (его относительная активность) находится по уравнению:

$$p = \frac{1-r_1}{1-r_2}. \quad (3)$$

Параметр p для каждого опыта мы принимали равным —0,5 и —2. Для этих значений p рассчитывали значения r_1 и r_2 и строили график $r_1 = f(r_2)$. Среднее арифметическое из точек пересечения линий, построенных для ряда опытов, дает среднее значение констант сополимеризации r_1 и r_2 .

Расчет интегрального и дифференциального составов сополимеров производился по уравнениям Гиндина, Медведева, Абкина [10]:

$$\frac{M_1}{M_1^0} = \left(\frac{M_2}{M_2^0} \right)^k, \quad (4)$$

где

$$k = \frac{r_1(M_1^0/M_2^0) + 1}{r_2 + (M_1^0/M_2^0)}; \quad (5)$$

для дифференциального состава:

$$y = \frac{dM_1}{dM_2} : \left(1 + \frac{dM_1}{dM_2} \right); \quad (6)$$

$$\frac{dM_1}{dM_2} = k \frac{M_1}{M_2}; \quad (7)$$

для интегрального состава

$$x = \frac{M_1^0 - M_1}{(M_1^0 + M_2^0) - (M_1 + M_2)}. \quad (8)$$

По данным авторов, расчет составов сополимеров по уравнениям (4), (5), (6), (7), (8) возможен в случае, если r_1 и r_2 близки к единице. Как будет показано ниже, это условие для пары бутадиен — МВП выдерживается.

сополимера (рис. 3). Анализ кривых, приведенных на рис. 2 и 3, показывает, что при любых составах исходной смеси сополимер обеднен МВП и, как можно судить по значениям $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$, случая азеотропного сополимера здесь не наблюдается.

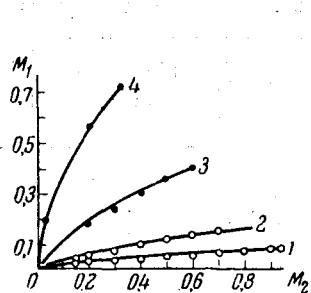


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости $[M_1] = f[M_2]$ для смесей 2-метил-5-винилпиридина и бутадиена, вычисленные по приближенному уравнению состава

1 — СКМВП-5; 2 — СКМВП-30; 3 — СКМВП-60; 4 — СКМВП-85

Рис. 3. Состав сополимера (M_1 — молярная доля МВП в смеси мономеров; m_1 — молярная доля МВП в сополимере)

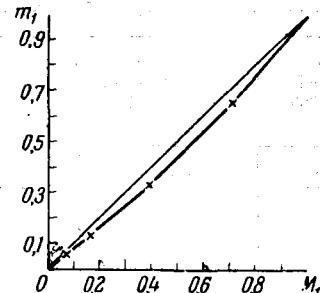


Рис. 3

По уравнениям (6), (7), (8) вычислены дифференциальные и интегральные составы сополимеров при различных составах исходной смеси и различных глубинах сополимеризации. Значения дифференциального и интегрального составов приведены на рис. 4. На том же рисунке нанесены значения экспериментально определенных содержаний МВП в сополимере в зависимости от состава исходной смеси и

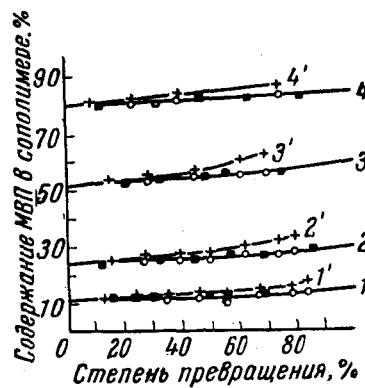


Рис. 4. Зависимость состава сополимеров от глубины превращения

■ — экспериментально найденный интегральный состав; + — дифференциальный состав; ○ — интегральный состав; 1, 1' — СКМВП-15; 2, 2' — СКМВП-30; 3, 3' — СКМВП-60; 4, 4' — СКМВП-85

глубины превращения. Показана хорошая сходимость вычисленного и экспериментально найденного интегрального состава сополимеров.

Произведение констант сополимеризации характеризует способность радикалов к чередованию. В нашем случае $r_1 \cdot r_2 = 0,95$, что свидетельствует о малой склонности к чередованию и показывает, что сополимер имеет недостаточно регулярное строение.

Выводы

1. Исследована совместная полимеризация бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина.
2. Скорость полимеризации увеличивается при повышении содержания МВП в исходной смеси.
3. Совместные полимеры при всех соотношениях бутадиена и МВП в исходной смеси обогащены бутадиеном.

4. По составу сополимеров вычислены константы совместной полимеризации, которые оказались равными $r_1 = 0,72 \pm 0,03$ и $r_2 = 1,32 \pm 0,01$.

5. Приведен расчет состава сополимеров с учетом найденных констант сополимеризации. Показано, что опытные данные хорошо согласуются с рассчитанными.

Технологический институт
г. Ярославль

Поступила в редакцию
31 XII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. I. E. Pritchard, M. H. Orheim, Ind. Eng. Chem., 46, 2242, 1954.
2. J. F. Svetlik, H. E. Railsback, W. T. Cooper, Ind. Eng. Chem., 46, 1084, 1956.
3. Rubber World, 133, 85, 1955.
4. Rubber World 132, 764, 1955.
5. Rubber Age, 35, 434, 1954.
6. H. E. Railsback и др. Ind. Eng. Chem., 49, 1043, 1957.
7. Б. Л. Цайлингольд, М. И. Фарберов и др., Каучук и резина, № 9, 1, 1958.
8. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк. Сополимеризация, Изд. ин. лит., М., 1953.
9. F. Mayo, F. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
10. Л. М. Гиндин, А. В. Абкин, С. С. Медведев, ЖФХ, 31, 1269, 1947.

COPOLYMERIZATION OF 1,3-BUTADIENE AND 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE

V. L. Tsailingol'd, M. I. Farberov, G. A. Bugrova

Summary

Experimental data are presented on the copolymerization of butadiene and 2-methyl-5-vinylpyridine. The rate of polymerization has been found to increase with increasing content of the latter compound in the initial mixture.

Calculation of the copolymerization constants on the basis of data on the copolymer composition gave an r_1 value (for 2-methyl-5-vinylpyridine) of 0.72 ± 0.03 and an r_2 value (for butadiene) of 1.32 ± 0.01 .

The copolymer composition was calculated and it was shown that the experimental results are in good agreement with the calculated values.