

**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА
И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СО СТИРОЛОМ**

***В. Г. Островерхов, И. С. Вакарчук,
В. Г. Синявский***

2-Метил-5-винилпиридин в настоящее время нашел себе довольно большое применение в промышленности [1]. В литературе имеется много работ по полимеризации 2-метил-5-винилпиридина и практическому применению его полимеров и сополимеров [2], однако нет данных о скорости полимеризации его в различных условиях в зависимости от концентрации мономера и инициатора. Не найдено нами в литературе данных и об относительной активности мономеров в системе 2-метил-5-винилпиридин — стирол при их сополимеризации.

В задачу нашего исследования входило определение констант скорости полимеризации 2-метил-5-винилпиридина (МВП) в бензole в присутствии двух различных радикальных инициаторов: перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (АБН). Кроме того, изучалась скорость термической полимеризации МВП в блоке в отсутствие инициаторов, а также сополимеризация МВП со стиролом в блоке в присутствии АБН с целью нахождения констант относительной активности мономеров r_1 и r_2 .

Экспериментальная часть

Очистка исходных веществ. 2-Метил-5-винилпиридин, содержащий 98,5% МВП и 1,5% 2-метил-5-этилпиридина, очищали двойной перегонкой в вакууме с применением колонки Вигрэ.

При перегонке отбрасывали первую фракцию (5—10%), что обеспечивало освобождение МВП от примеси метилэтилпиридина. Вторую перегонку производили в отсутствие ингибитора. Т. кип. 62° 7 мм, 46—48°/2 мм, n_D^{25} 1,5420, d_4^{20} 0,9521 (литературные данные: т. кип. 75°/15 мм, n_D^{20} 1,5454, d_2^{20} 0,958 [2]). Мономер (или его растворы) применяли в кинетических опытах сразу после перегонки или же сохраняли не более суток в сосуде Дьюара с сухим льдом.

Стирол, содержащий 99,9% мономера, дважды перегоняли в вакууме с применением колонки Вигрэ. Перед употреблением его хранили не более суток в сосуде Дьюара с сухим льдом.

Бензол очищали встраиванием с серной кислотой; после промывок и сушки перегоняли над натрием.

Перекись бензоила перекристаллизовывали дважды из абсолютного метанола; т. пл. 105—105,5°.

Динитрил азоизомасляной кислоты дважды прекристаллизовывали из абсолютного метанола; т. пл. 102—103°.

Петролейный эфир очищали кипячением с натрием и последующей перегонкой. Применяли фракцию с т. кип. 50—70°.

Кинетические опыты по полимеризации и сополимеризации 2-метил-5-винилпиридина (МВП). Полимеризация МВП. В ампулы, охлаждаемые льдом, помещали мономер или смесь заранее приготовленных растворов МВП и инициатора в бензole. Ампулу 4—5 раз промывали очищенным азотом, после чего запивали в атмосфере азота. После выдержки в термостате содержимое быстро охлаждали льдом и количественно переносили при помощи небольших количеств ацетона в колбу, где к раствору прикалывали при перемешивании 2,5—3-кратный объем петролейного эфира. Полимер выделялся в виде вязкого густка. После 3—4 час. выдержки полимер

промывали смесью ацетона с петролейным эфиром и повторяли переосаждение еще 2 раза. Полимер сушили в вакууме при 60—70°, измельчали в порошок и продолжали сушку до постоянного веса. Степень конверсии определяли по весу полученного полимера с учетом потерь.

При полимеризации в растворе исходные молярные концентрации вычисляли, допуская аддитивность объемов бензола и МВП и применения коэффициент объемного расширения бензола для учета изменения объема от 25 до 60, 70 и 80°. Концентрации МВП в большинстве опытов составляли 1,7—1,9 моль/л, концентрации инициатора $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для построения кривых, отражающих зависимость глубины полимеризации от времени, величины превращения мономера пересчитывали к одним и тем же начальным концентрациям МВП и инициатора (для данной серии опытов). При этом пересчете учитывали показатели степени МВП и ини-

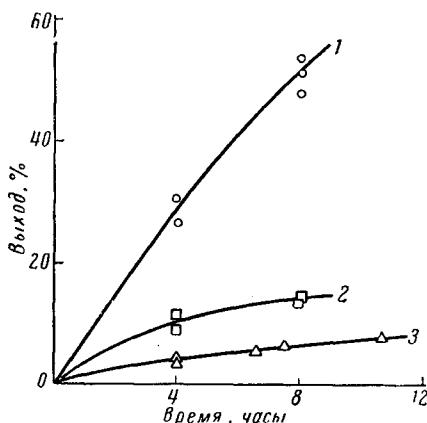


Рис. 1

Рис. 1. Термическая полимеризация МВП в блоке:

1—120°, 2—100°, 3—80°

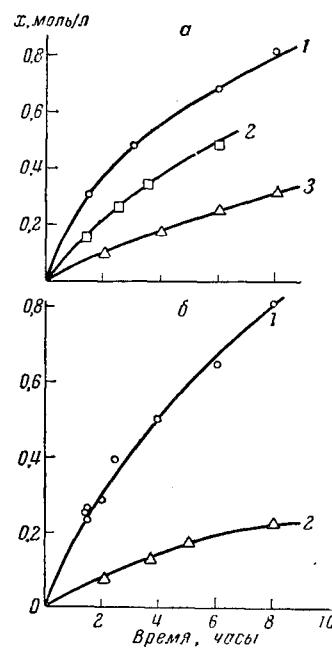


Рис. 2

Рис. 2. Полимеризация МВП в бензоле: а — в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (АБН), б — в присутствии перекиси бензоила (ПБ):

а: 1—80°, МВП 1,734 моль/л, АБН $7,13 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2—70°, МВП 1,701 моль/л, АБН $7,16 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3—60°, МВП 1,816 моль/л, АБН $7,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
б: 1—80°, МВП 1,782 моль/л, ПБ $7,02 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2—60°, МВП 1,842 моль/л, ПБ $7,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л

циатора в уравнении скорости полимеризации, найденные предварительно обычным путем.

Термическая полимеризация в блоке без инициатора проведена при 80, 100 и 120°. Сходимость результатов параллельных опытов порядка 10%, что не хуже обычно получаемых результатов в такого рода полимеризации [3]. Выход полимеров в зависимости от времени и температуры представлен на рис. 1.

При 120° скорость полимеризации удовлетворительно подчиняется кинетическому уравнению $dx/dt = k_1 [M]$, где $[M]$ — концентрация мономера, выраженная в долях от начальной концентрации, принятой за единицу; k_1 определяют графически: при откладывании $-\lg [M]$ против t получаем прямую, тангенс угла наклона которой составляет $6,5 \cdot 10^{-4}$ мин.⁻¹ и равен k_1 .

При 80 и 100° результаты получены менее определенные, вероятно, вследствие малой степени превращения мономера. Полимеризация практически не зависит от рода стекла и его поверхности (опыт с добавкой стек-

лянной ваты дал результаты, не отличающиеся от обычных). При наличии следов воздуха в ампуле наблюдается увеличение выхода и окрашивание образующегося полимера.

Полимеризация МВП в бензольном растворе в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты проведена при 60, 70 и 80°. Скорость превращения мономера при разных температурах (в зависимости от времени) представлена на рис. 2, а (величины превращения исправлены к одним и тем же начальным концентрациям компонентов при данной температуре).

Данные опытов, проведенных при 70° с переменными концентрациями обоих компонентов, позволили определить общепринятым графическим методом значения показателей степени в уравнении скорости полимеризации $dx/dt = k(a-x)^n c^m$, где a — начальная концентрация мономера; c — концентрация инициатора. Найдено, что $m = 0,5$ и $n = 1,5$ (нахождение n представлено на рис. 3). Общее решение приведенного выше дифференциального уравнения имеет вид

$$k = \frac{[a^{1-n} - (a-x)^{1-n}] m k_B}{(1-n) c_0 [1 - \exp(-k_B m t)]},$$

где k_B — константа распада инициатора при данной температуре. Величины k_B вычислены нами по литературным данным; они имеют следующие значения (в час⁻¹): при 60° 3,2 · 10⁻², при 70° 0,125, при 80° 0,446 [4]. Величины констант (в л · моль⁻¹ · мин⁻¹): $k_{60} = 3,93 \cdot 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-5}$, $k_{70} = 1,15 \cdot 10^{-2} \pm 8 \cdot 10^{-5}$, $k_{80} = 2,58 \cdot 10^{-2} \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$.

Вычислена по уравнению Аррениуса энергия активации полимеризации составляет 22 ккал/моль.

Полимеризация МВП в бензольном растворе в присутствии перекиси бензоила проведена при 60 и 80°.

Скорость превращения мономера при разных температурах (в зависимости от времени) представлена на рис. 2, б. В случае перекиси бензоила найдено, что $m = 0,5$ и $n = 1,3$ (см. рис. 3). Для расчета констант полимеризации приняты нами следующие значения k_B перекиси бензоила (в час⁻¹): при 60° 9,94 · 10⁻³, при 80° 0,13 [5].

Попытки непосредственно определить k_B перекиси бензоила в системе бензол — МВП по методике, аналогичной приведенной в работе Багда-сарьяна и Миллютинской, не дали четких результатов из-за плохой воспроизводимости определений. Нам не удалось улучшить эти результаты даже при помощи добавки ингибитора (*m*-динитробензола) и поэтому приводимые ниже значения констант полимеризации в присутствии ПБ вычислены в предположении, что k_B в смеси равна k_B в чистом бензole.

Расчет дал следующие значения констант (в л^{0,8} · моль^{-0,8} · мин⁻¹): при 60° 3,28 · 10⁻³ ± 1,7 · 10⁻⁴, при 80° 1,66 · 10⁻² ± 2,7 · 10⁻⁴, энергия активации по Аррениусу 18,9 ккал/моль.

Некоторые свойства полимеров 2-метил-5-винилпиридина и вязкость растворов полимеров. Полимеры 2-метил-5-винилпиридина не растворяются и не набухают в воде, эфире и петролейном эфире. Хорошо растворимы в спиртах, диоксане, уксусной кислоте, исходном мономере, хлороформе. Хуже растворяются в ароматических углеводородах, ацетоне, четыреххлористом углероде. Растворимы в минеральных кислотах. Тем-

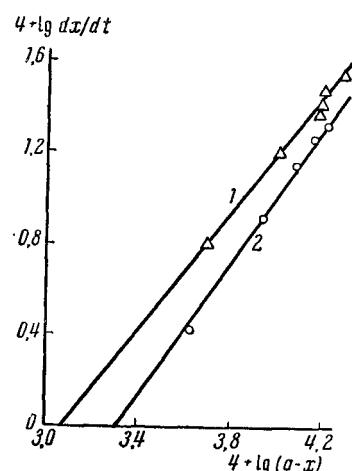


Рис. 3. Определение порядка реакции по мономеру при полимеризации с разными инициаторами:

1 — перекись бензоила, 2 — динитрил азоизомасляной кислоты

пературы плавления полимеров лежат в пределах 200—235° (определение в капиллярах), размягчение наступает при 165—170°. Содержание азота в полимерах определяли по Дюма и оно было близким к теории при достаточно жестких условиях сжигания образцов.

Вязкости растворов полимеров в пропаноле определяли вискозиметром Геппера при 25°. Результаты определений при низких концентрациях полимеров не были в достаточной степени воспроизводимы, но все же для значительной части полимеров показано наличие минимума на кривой, отражающей зависимость приведенная вязкость — концентрация в области растворов 0,1—0,2 г/100 мл. Это явление, которое наблюдается также и в толуольных растворах, требует более детального физико-химического изучения. Ввиду этого обстоятельства приводимые ниже данные относятся к приведенной вязкости 0,4%-ных растворов. Как видно из табл. 1, вязкость растворов полимеров МВП обнаруживает обычную для полимеров зависимость от температуры полимеризации, концентрации мономера и инициатора (с АБН она несколько ниже в сравнимых условиях). О молекулярном весе полимеров мы могли судить только по аналогии.

Таблица 1

Приведенные вязкости растворов полимеров МВП в пропаноле при 25°*

Темпера-тура, °С	Выдер-жина, ча-сы	[МВП], моль/л	Иници-атор, 10 ⁻³ моль/л	Приведенная вязкость	Темпера-тура, °С	Выдер-жина, часы	[МВП], моль/л	Иници-атор, 10 ⁻³ моль/л	Приве-денная вязкость
90	12,5			1,47 (0,44) ¹	Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты				
90	10,0			1,69 (0,43) ¹					
90	10,0			1,69 (0,44) ¹					
Инициатор — перекись бензоила									
80	9,0	0,735	7,50	0,18	70	2,5	1,72	7,07	0,45
80	9,0	0,382	7,69	0,165	80	6,0	1,778	7,41	0,375
70	7,0	1,808	0,71	1,45	80	6,0	1,734	7,13	0,204
70	7,0	1,813	7,16	0,56	80	3,0	1,738	7,15	0,402
80	2,0	1,782	7,03	0,517	70	2,5	1,801	8,96	0,275
80	9,0	1,722	6,77	0,35	70	2,5	1,759	2,18	0,600
60	10,0	1,841	7,24	0,735	70	2,5	2,013	7,50	0,415
60	2,0	1,803	7,08	0,793	70	2,5	1,02	7,59	0,275

* Блочные полимеры; термическая полимеризация; определение вязкости при 20°; в скобках — данные для толуольных растворов.

По литературным данным 4-поливинилпиридин имел молекулярный вес 77 000 при характеристической вязкости, равной 0,36 (в этаноле) [6]. При допущении аналогичного поведения раствора полимеров МВП в пропаноле их молекулярный вес следует оценивать в пределах 50—150 000.

Сополимеризация 2-метил-5-винилпиридина со стиролом в блоке в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Сополимеризацию проводили в течение 2 час. при 60° в ампулах в присутствии 0,16—0,2 вес. % АБН. При охлаждении льдом ампулы со смесью мономеров и инициатора промывали азотом и запаивали в вакууме. После выдержки в термостате образовавшийся сополимер очищали трехкратным переосаждением из бензольного раствора петролейным эфиром. Содержание азота в сополимере определяли по Дюма (2—4 определения, абсолютная погрешность $\pm 0,1\text{--}0,15\%$ N). Расчет молярной доли МВП в сополимере производили по формуле $M = 104,1 n/14\text{--}15 n$, где n — весовая доля азота в сополимере [7]. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Так как сополимеризацию проводили на малую глубину ($<10\%$), то для нахождения r_1 и r_2 (индекс 1 относится к МВП) был применен графи-

ческий способ Файнемана и Росса, основанный на зависимости

$$\frac{F(f-1)}{f} = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2,$$

где f и F — отношение молярных долей мономеров соответственно в сополимере и в исходной смеси [8]. Прямая в координатах $[F(f-1)]/f$ и

Таблица 2

Блочная сополимеризация МВП со стиролом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты

Состав исходной смеси, молярные доли		Содержание азота в сополимере, %	Состав сополимера, молярные доли		Выход сополимера, %	Приведенная вязкость 0,4%-ного раствора в толуоле
МВП	Стирол		МВП	Стирол		
0,2005	0,7995	3,06	0,237	0,763	7,04	—
0,201	0,799	3,12	0,240	0,760	6,93	0,59
0,303	0,697	4,52	0,353	0,647	7,42	0,55
0,302	0,698	4,13	0,321	0,679	7,68	—
0,405	0,595	5,44	0,430	0,570	8,15	0,58
0,400	0,600	5,49	0,4085	0,5915	7,62	—
0,501	0,499	6,33	0,505	0,495	8,15	0,75
0,599	0,401	7,67	0,621	0,379	8,68	0,45
0,802	0,198	10,06	0,837	0,163	8,48	0,52

F^2/f , представленная на рис. 4, построена так, что сумма квадратов отклонений точек минимальна. Обычным путем найдены значения $r_1 = 0,88 \pm 0,2$ и $r_2 = 1,19 \pm 0,12$. Таким образом, величины r_1 и r_2 близки к единице, а это означает, что радикалы обоих типов присоединяются к обоим мономерам с почти одинаковой скоростью. Интересно отметить, что при гомополимеризации стирола и МВП, проведенной нами в блоке при 70° в присутствии $\sim 0,5$ вес. % АБН, стирол в течение 1,5 часа заполимеризовался на 17,15 и 17,3%, МВП в тех же условиях (при выдержке 3 часа) — на 91,2 и

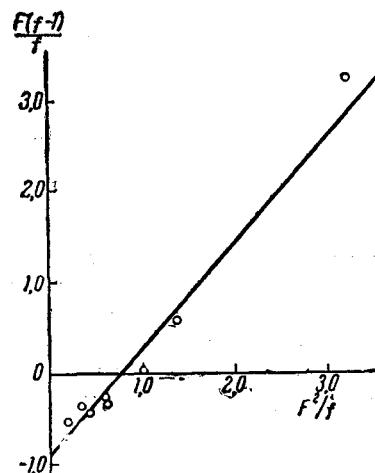


Рис. 4. Определение констант r_1 и r_2 при сополимеризации МВП со стиролом по зависимости $[F(f-1)]/f = r_1(F^2/f) - r_2$

89,3%, т. е. последний полимеризуется примерно в 2,5 раза быстрее в сравнимых условиях.

Свойства сополимеров стирола и МВП. Все сополимеры плавятся в пределах 210 — 240° , но начинают «съеживаться» при 160 — 170° . Результаты измерений вязкости растворов сополимеров представлены в табл. 2.

Сополимеры хорошо растворимы в ацетоне, диоксане, хлороформе, уксусной кислоте. В метаноле сополимер, содержащий 0,2—0,3 мольной доли МВП, растворим умеренно; сополимеры с более высоким содержанием МВП растворяются хорошо.

Выводы

1. Скорость термической полимеризации 2-метил-5-винилпиридина в блоке в отсутствие инициатора при температуре 120° подчиняется уравнению $v = k_1 [\text{МВП}]$.

2. Кинетические уравнения для скорости полимеризации МВП в бензоле в присутствии инициаторов имеют вид $v = k[\text{МВП}]^n[\text{Ин}]^m$, где $m = 0,5$, а $n = 1,5$ (в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты) или $n = 1,3$ (в присутствии перекиси бензоила).

3. Константы сополимеризации МВП и стирола равны $r_1 = 0,88$ и $r_2 = 1,19$.

Институт химии полимеров и мономеров
АН УССР

Поступила в редакцию
14 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Фарберов, Б. Ф. Уставщиков, А. М. Кутин, Т. П. Вернова, Е. В. Ярош, Изв. высших учебн. заведений, химия и хим. техн., 1958, 92; В. Л. Цайлингольд, М. И. Фарберов, Г. А. Бугрова, Высокомолек. соед., 1, 415, 1959.
2. W. Rinne, J. Rose, Industr. and Engng. Chem., 40, 1437, 1948; R. Frank, C. Adams, J. Blegen и др., Industr. and Engng. Chem., 40, 879, 1948; J. Pritchard, M. Opheim, Industr. and Engng. Chem., 46, 2242, 1954.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 57.
4. V. van Hook, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 779, 1958.
5. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, 27, 420, 1953.
6. U. Strauss, A. Asson, E. Jackson, L. Layton, J. Polymer Sci., 9, 509, 1952; R. Fuoss, U. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
7. R. Fuoss, G. Cathers, J. Polymer Sci., 4, 97, 1949.
8. R. Fine, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950; J. Exner, M. Bodanecky, Chem. Listy, 48, 483, 1954.

KINETICS OF THE POLYMERIZATION OF 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE AND ITS COPOLYMERIZATION WITH STYRENE

V. G. Ostroverkhov, I. S. Vakarchuk, V. G. Sinyavskii

Summary

The bulk polymerization rate of 2-methyl-5-vinylpyridine (MVP) in the absence of initiators has been determined at 80, 100 and 120°. At 120° the rate constant is equal to $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. The free radical initiated polymerization kinetics of MVP in benzene solutions have been investigated at 60—80°, using benzoyl peroxide and azobisisobutyronitrile as initiators. The rate equation obtained is $v = k [\text{MVP}]^n [\text{In}]^m$ where $m = 0.5$ and $n = 1.5$ (azobisisobutyronitrile) and 1.3 (benzoyl peroxide). The reactivity ratio for MVP copolymerization with styrene has been determined for bulk polymerization at 60° with ca. 0.2% by weight azobisisobutyronitrile as initiator. The values obtained were $r_1 = 0.88$ (MVP) and $r_2 = 1.19$.