

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 9

1963

УДК 541.64+678.746

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Т. А. Алексеева, В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева,
В. С. Зубкова*

При изучении кинетики полимеризации мономеров одной из основных проблем является метод анализа, т. е. метод определения тех изменений в системе, которые происходят в ней в процессе полимеризации.

В настоящее время для изучения процессов полимеризации широко применяются различные физико-химические методы. В литературе имеются немногочисленные данные о применении полярографического метода и для изучения кинетики полимеризации [1—7].

Аналитические определения полярографическим методом просты по выполнению, не требуют большой затраты времени и расхода анализируемого вещества при достаточной чувствительности и точности получаемых результатов. Полярографический метод позволяет определять изменения в реакционной среде при малых степенях превращения в отличие от весового метода, также применяющегося при исследовании процессов полимеризации.

Мы применили полярографический метод для изучения кинетики полимеризации 2-метил-5-винилпиридина, находящего довольно широкое применение в промышленности синтетического каучука. Исследование полярографической активности этого мономера позволило разработать методику количественного определения его в полимерах, сополимерах со стиролом и в реакционной смеси в процессе полимеризации [8].

В настоящей работе эта методика была применена для изучения кинетики блочной полимеризации 2-метил-5-винилпиридина, рассчитаны константы скоростей и энергия активации процесса полимеризации.

Методика работы

Полярографические измерения проводили на фоторегистрирующем микрополярографе М-103 с чувствительностью $7,2 \cdot 10^{-9}$ а/мм и фоторегистрирующем полярографе Гейровского LP-55А с чувствительностью $2,6 \cdot 10^{-9}$ а/мм. Ртутный капельный электрод обладал следующими характеристиками: $m = 2,354$ мг/сек, $\tau = 3,5$ сек (при $E = 0$).

В качестве фонов для полярографирования использовали следующие растворы: 0,02 н. $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ в 92%-ном CH_3OH , 0,05 н. $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ в 25%-ном CH_3OH , буферные растворы с pH от 4,7 до 12,2 на основе CH_3COOH , H_3PO_4 , фенола и $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$; смесь 0,05 н. $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ и $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ в 20%-ном CH_3OH .

При осаждении полимера использовали $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. В качестве стандартных растворов применяли растворы 2-метил-5-винилпиридина в метаноле с концентрациями 1,2—1,3 г/л.

2-метил-5-винилпиридин (МВП), синтезированный в Ярославском технологическом институте, очищали перегонкой в токе азота при пониженном давлении; он имел следующие константы: $d^{25} 0,9564$ г/см³, $n_D^{20} 1,5430$.

Полярографирование производили в электролизере с внутренним анодом, а также с выпесенным анодом — насыщенным каломельным электродом. Значения $E_{1/2}$ отнесены к потенциалу насыщенного каломельного электрода.

Результаты

Исследование полярографического поведения МВП показало, что он восстанавливается на ртутном капельном электроде и образует хорошо выраженные полярографические волны на фоне 0,02 н. раствора $(\text{CH}_3)_4\text{N}\text{J}$ в 92%-ном CH_3OH с $E_{1/2} = -2,08 \text{ e}$ (рис. 1). Аналогичный характер имеют

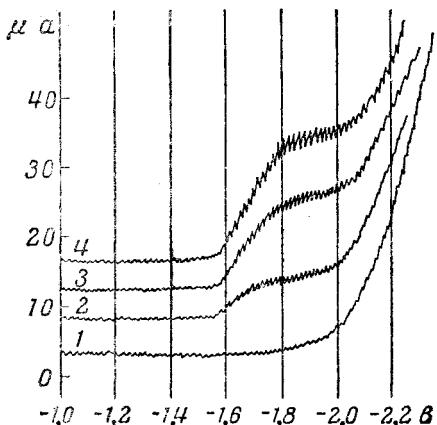


Рис. 1. Полярографические волны 2-метил-5-винилпиридинина на фоне насыщенного раствора $(\text{CH}_3)_4\text{N}\text{J}$ в 92%-ном CH_3OH против внутреннего анода ($E = -0,413 \text{ e}$)
1 — фон; 2 — 0,034 г/л; 3 — 0,096 г/л; 4 — 0,124 г/л

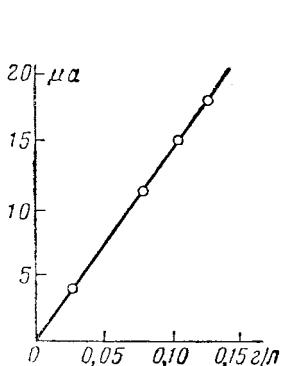


Рис. 2. Калибровочная кривая для 2-метил-5-винилпиридинина на фоне насыщенного раствора $(\text{CH}_3)_4\text{N}\text{J}$ в 92%-ном CH_3OH

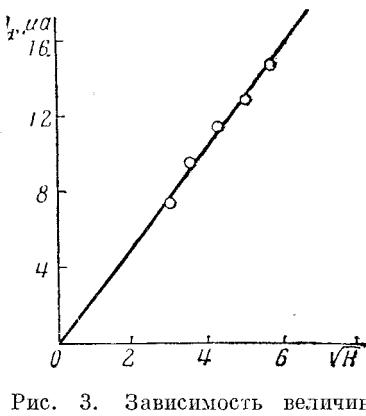


Рис. 3. Зависимость величины предельного тока 2-метил-5-винилпиридинина на фоне насыщенного раствора $(\text{CH}_3)_4\text{N}\text{J}$ в 92%-ном CH_3OH от \sqrt{H}

волны МВП и в 25%-ном CH_3OH на фоне 0,05 н. $(\text{CH}_3)_4\text{N}\text{J}$. Величина предельного тока линейно зависит от концентрации деполяризатора и \sqrt{H} (H — высота ртутного столба, см); ток является диффузионным (рис. 2, 3). Ниже приведены значения констант диффузионного тока МВП.

$c, \text{моль/л} \dots \dots \dots$	0,285	0,807	1,045	1,269
$J_d, \mu\text{a} \dots \dots \dots$	2,80	7,87	10,37	12,51
$K = J_d/m^{2/3}\tau^{1/6}c \dots \dots \dots$	5,24	5,09	5,18	5,15

Исследование полярографического восстановления МВП на фоне буферных растворов с различными значениями pH показало, что хорошо выраженная волна наблюдается только в щелочной среде при $\text{pH} \geqslant 9,8$ (рис. 4, а).

В кислой среде волна имеет плохо выраженный участок предельного тока, что не позволяет достаточно точно измерять высоту волны (рис. 4, б). При этом величина предельного тока не зависит от \sqrt{H} . В области $\text{pH} 6-9$ МВП образует две волны, причем вторая практически сливаются с фоном (рис. 4, в).

Количественное определение МВП в чистых растворах не представляет затруднений и может быть легко выполнено на фоне буферных растворов с pH от 11 и выше как по методу калибровочной кривой, так и по методу добавок. Значительно большие трудности встретились при определении этого мономера в полиметилвинилпирдиине (ПМВП) и в сополимере МВП со стиролом.

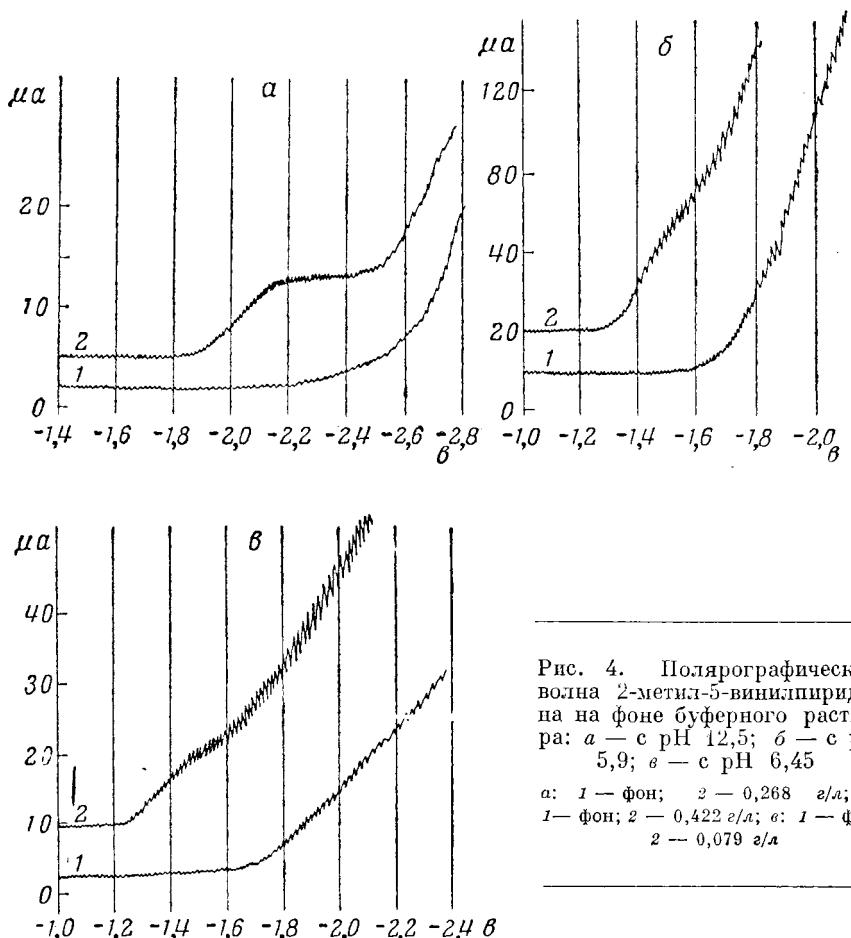


Рис. 4. Полярографическая волна 2-метил-5-винилпирдиина на фоне буферного раствора: а — с pH 12,5; б — с pH 5,9; в — с pH 6,45

а: 1 — фон; 2 — 0,268 г/л; б:
1 — фон; 2 — 0,422 г/л; в: 1 — фон;
2 — 0,079 г/л

Так как ПМВП растворим не только в бензоле, диоксане, хлорированных углеводородах, но и в спиртах, то применение метанола в качестве осадителя полимера в данном случае исключено. Отделение полимера от раствора, содержащего мономер, было достигнуто соосаждением полимера с гидроокисью алюминия при постепенном прибавлении раствора гидроокиси тетраметиламмония к метанольноводной суспензии полимера, содержащей соль алюминия, в присутствии метилового красного. Фильтрат, полученный после отделения полимера, вышавшего вместе с гидроокисью алюминия, прозрачен и пригоден для полярографирования. Однако, полученная на фоне этого фильтрата полярографическая волна МВП плохо выражена (рис. 5, кривая 2). Путем добавки к фильтрату небольшого количества раствора $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ была получена удобная для измерения полярографическая волна МВП (рис. 5, кривая 3).

Методика определения МВП в полимере и сополимере со стиролом заключается в следующем. Навеску полимера или сополимера (около 0,3 г) помещают в мерную колбу емкостью 25 мл и растворяют в 5 мл диоксана (в случае полимера растворение можно производить в метаноле). После растворения все содержимое доводят метанолом до метки. 2 мл полученного

раствора помещают в мерную колбу емкостью 10 мл, прибавляют 6 мл воды, 0,3 мл 1 н. раствора AlCl_3 , 2 капли 0,1%-ного раствора метилового красного и затем небольшими порциями прибавляют 0,4 н. раствор $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ до перехода окраски индикатора в желтый цвет. Смесь доводят водой до метки и фильтруют в сухую посуду. 3 мл фильтрата помещают в электролизер, прибавляют 0,2—0,4 мл 0,4 н. раствора $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ и после пропускания тока азота полярографируют от $E = -1,4 \text{ в}$. Содержание МВП в образце находят по методу добавок.

Из данных табл. 1 видно, что значительной адсорбции мономера полимером не происходит.

Статистическая обработка результатов определения МВП в одном и том же образце показала, что относительная погрешность определения составляет $\pm 2,1\%$.

Последняя была рассчитана по формуле

$$\varepsilon_{\text{отн}} = \frac{t_\alpha \cdot S \cdot 100}{x \sqrt{n}}, \text{ \%}$$

где n — число определений, x — среднее арифметическое из n определений, S — средняя квадратичная ошибка отдельного определения, α — надежность (в данном случае $\alpha = 0,95$), t_α — множитель, зависящий от n и α (см. [9]).

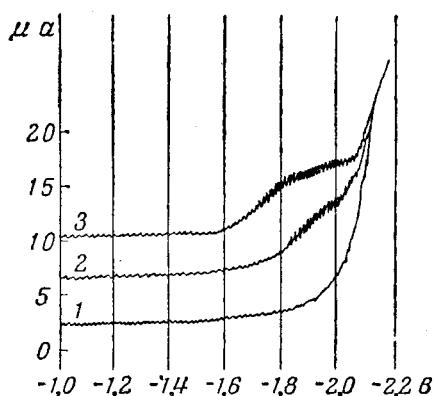


Рис. 5. Полярографические волны 2-метил-5-винилипирдида на фоне смеси $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ и $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ при различных концентрациях $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ в 20%-ном CH_3OH (фильтрат после осаждения полимера)

1 — фон; 2 — 0,072 г/л; 3 — 0,072 г/л + 0,011 моль/л $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$

Такая погрешность определения позволила применить разработанную нами методику для изучения кинетики полимеризации МВП.

Была проведена полимеризация МВП в блоке при 50, 60 и 70° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

В ампулы были взяты навески инициатора из расчета 0,1% (на 5 мл мономера), затем туда же помещали по 5 мл свежеперегнанного мономера (охлаждая ампулы льдом). После продувания азотом в течение 15 мин., ампулы запаивали в атмосфере азота и помещали в термостат, установленный на температуру, необходимую для полимеризации. Выдержав ампулу в термостате определенное время, ее охлаждали льдом, вскрывали и отбирали пробы ($\sim 0,1 \text{ г}$) для полярографического определения непрореагированного мономера и весового определения образовавшегося полимера.

Попытка определения МВП в реакционных смесях в процессе полимеризации йодометрическим методом по Кауфману успехом не увенчалась, так как продукт бромирования МВП нерастворим в хлороформе и адсор-

Таблица 1

Определение 2-метил-5-винилипирдида в искусственных смесях

Мономер в полимере, %			Относительная ошибка, %
	взято	определенено	
2,78		2,68	-3,6
3,33		3,40	+2,1
11,31		11,40	+0,6
12,24		12,80	+4,6
13,14		13,08	-0,61
14,09		14,16	+0,66

бирают выделяющийся йод, что приводит к заниженным результатам при титровании раствором тиосульфата.

Отобранные для полярографирования пробу в мерной колбе емкостью 10 мл растворяли в метаноле, затем доводили раствор до метки метанолом. 0,5—3,0 мл раствора полимера (в зависимости от степени превращения) помещали в мерную колбу емкостью 10 мл и обрабатывали по описанной выше методике.

Таблица 2

Результаты анализа реакционных смесей при полимеризации 2-метил-5-винилипиридина при 70° полярографическим и весовым методами

Время, мин.	Содержание мономера (%), определенное	
	полярографическим методом	весовым методом
30	95,01	94,05
60	94,90	92,14
120	85,60	77,90
180	77,40	74,10
300	62,70	61,50
600	13,30	8,20

константы скорости полимеризации при 50, 60 и 70°.

Общие константы скорости полимеризации в блоке 2-метил-5-винилипиридина таковы:

$$\begin{array}{lll} \text{Температура, } ^\circ\text{C} & 50 & 60 \\ K, \text{ сек}^{-1} \dots & 1,34 \cdot 10^{-6} & 1,01 \cdot 10^{-6} \\ & & 1,92 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

Вычисленная по уравнению Аррениуса энергия активации полимеризации составляет 22,5 ккал/моль (рис. 7).

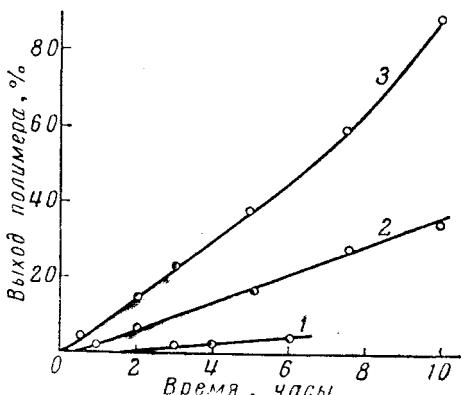


Рис. 6

Рис. 6. Кинетические кривые блочной полимеризации 2-метил-5-винилипиридина
1 — 50°; 2 — 60°; 3 — 70°

Рис. 7. Зависимость $\ln K$ от $1/T$ при блочной полимеризации 2-метил-5-винилипиридина

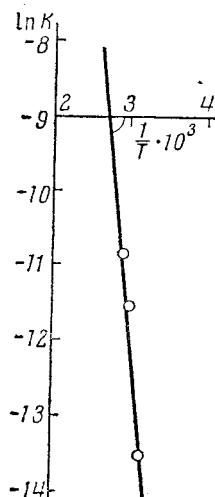


Рис. 7

В литературе имеются данные [10] об энергии активации полимеризации этого мономера (22,0 ккал/моль), которые хорошо совпадают с нашими данными. Подобное совпадение результатов подтверждает возможность применения полярографического метода для изучения кинетики полимеризации.

Выводы

1. На основании исследований полярографической активности 2-метил-5-винилпиридина разработан метод количественного его определения в различных условиях, в том числе в реакционных средах.

2. Метод применен для изучения кинетики полимеризации 2-метил-5-винилпиридина.

3. Определены константы полимеризации этого мономера и энергия активации.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт монокристаллов,
сцинтилляционных материалов
и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
3 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Б оброва, А. Н. М атвеева. Ж. общей химии, **26**, 1857, 1956.
2. В. M atyska, K. K lieg, Collection Czechosl. Chem. Commun., **21**, 1952, 1956.
3. В. Д. Б ез углы й, В. Н. Д митриева, Ж. прикл. химии, **20**, 744, 1957.
4. М. Н. Платопова, Заводск. лаб., **23**, 539, 1957.
5. K. Dusek, J. Polymer Sci., **30**, 431, 1958.
6. В. К абаиванов, М. Михайлова, Е. Димитрова, Химич. наука и пром-сть, **3**, 542, 1958.
7. А. М. Ш ур, Б. Ф. Филимонов, М. М. Филимонова, Высокомолек. соед. **3**, 1661, 1961.
8. В. Д. Б ез углы й, В. Н. Д митриева, Т. А. Алексеева, Г. Г. Белоус, Ж. аналит. химии, **16**, 477, 1961.
9. В. И. Р омановский, Основные задачи теории ошибок, Гостехиздат, М.—Л., 1947.
10. В. Г. О строверхов, И. С. Вакарчук, В. Г. С инявский, Высокомолек. соед., **3**, 1197, 1961.

POZYMERIZATION KINETICS OF 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE BY THE POLAROGRAPHIC METHOD

T. A. Alekseeva, V. D. Bezuglyi, V. N. Dmitrieva, V. S. Zubkova

S u m m a r y

A quantitative polarographic method has been proposed for determining 2-methyl-5-vinylpyridine in polymers, copolymers with styrene and in reaction media in the process of polymerization. It is based on the polarographic reduction of this compound in the presence of $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ and $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ as supporting electrolyte. The polarographic determination is preceded by removal of polymer from the monomer-containing solution by its coprecipitation with $\text{Al}(\text{OH})_3$. This is accomplished by gradual addition of $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ solution to an aqueous methanol suspension of the polymer, containing aluminum salts, methyl red serving as indicator. The method was applied to a study of the kinetics of the block polymerization of 2-methyl-5-vinylpyridine in the presence of azobisisobutyronitrile. The rate constants and activation energy of the polymerization reaction have been calculated.