

УДК 678.13+678.746+678.744

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА  
С ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТОМ**

***A. B. Даванков, Л. Б. Зубакова, А. А. Гуров***

Впервые способность к полимеризации винильных производных пиридина в зависимости от их строения изучалась Бахманом и Микуси [1]. В дальнейшем ряд авторов [2—5] произвел определение констант сополимеризации 2-винилпиридида и 4-винилпиридида с различными мономерами. Авторами предполагается, что порядок скорости полимеризации связан с большей активностью винильных групп в положениях 2 и 4 по сравнению с положениями 3 и 5. Фарберовым и Цайлингольдом [6] были определены константы сополимеризации для сополимера 2-метил-5-винилпиридида и бутадиена-1,3. Островерховым, Вакарчуком и Синявским [7] была проведена сополимеризация 2-метил-5-винилпиридида со стиролом и определены константы сополимеризации радикалов этих мономеров.

В результате ранее проведенных работ [8, 9] был синтезирован анионит на основе сополимера 2-метил-5-винилпиридида с триэтиленгликольдиметакрилатом, который показал повышенные поглощающие свойства по отношению к фенолам из водных растворов.

Целью данной работы было изучение состава сополимера в зависимости от состава исходной смеси мономеров и определение относительных активностей обоих радикалов [10, 11], что позволило бы получить анионит с максимальными поглощающими свойствами.

Подготовка исходных веществ. 2-Метил-5-винилпиридин (МВП) 85%-ной концентрации был получен из Ярославского НИИМСК. Для определения констант сополимеризации 2-метил-5-винилпиридин подвергали двухкратной очистке от 2-метил-5-этилпиридида на лабораторной ректификационной колонке в вакууме (14—15 мм); флегмовое число было равно 20 : 1.

Перегнанный продукт представлял собой бесцветную жидкость и имел т. кип. 73—75°/14—15 мм,  $n_D^{20}$  1,5449; содержание 2-метил-5-винилпиридина 99,5—99,8%.

Исходный триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3) 98,5%-ной концентрации (определенена по числу омыления) и  $n_D^{20}$  1,4635, очищали от гидрохинона двух-, трехкратным пропусканием через колонку с безводной окисью алюминия и последующей перегонкой в вакууме в присутствии свежевосстановленной меди (5% от веса мономера). Отбирали фракцию с т. кип. 170—175°/6—8 мм. Полученный продукт представлял собой бесцветную жидкость и имел следующие показатели: число омыления (среднее значение из пяти определений) 389,5; концентрация ТГМ-3 99,6%;  $n_D^{20}$  1,4618.

Перекись бензоила (ПБ) подвергали перед сополимеризацией двухкратному пересаждению метиловым спиртом из хлороформа, после чего ее концентрация была равна 97%.

Условия проведения реакции сополимеризации 2-метил-5-винилпиридина с триэтиленгликольдиметакрилатом. Для определения констант сополимеризации был использован метод блочной сополимериза-

ции. Исходные смеси мономеров МВП и ТГМ-3 готовили в следующих соотношениях (ПБ брали 0,25% от суммы мономеров):

№ п.п.	Содержание в исходной смеси, %:	1	2	3	4	5
		МВП	10	30	50	70
	ТГМ-3	90	70	50	30	10

При каждом соотношении мономеров было проведено 5 опытов.

Смесь исходных продуктов готовили следующим образом: ПБ растворяли в навеске МВП и после ее растворения добавляли ТГМ-3.

Готовую смесь разливали приблизительно поровну в три пробирки с пришлифованными пробками; диаметр пробирок 25 мм, высота 90—100 мм. Пробирки со смесями мономеров нагревали при 80° в глицериновой бане, снабженной контактным термометром.

В момент образования геля пробирки быстро охлаждали в ледяной воде. Глубина превращения мономеров в сополимер составляла при этом 10—15%; ее определяли экстракцией сополимера бензolem в аппарате Сокслета. Длительность экстракции устанавливали предварительно для каждого соотношения мономеров по изменению навески пробы в течение экстрагирования. Продолжительность экстракции была в два раза больше времени, необходимого для доведения пробы до постоянного веса. Длительность экстракции составляла в среднем 35—40 час. Отсутствие МВП в экстракте проверяли качественной реакцией с 2,4-динитрохлорбензолом; отсутствие непредельных связей — пробой с бромной водой.

По окончании экстрагирования сополимеры слегка подсушивали на воздухе, а затем доводили до постоянного веса при 50—60°.

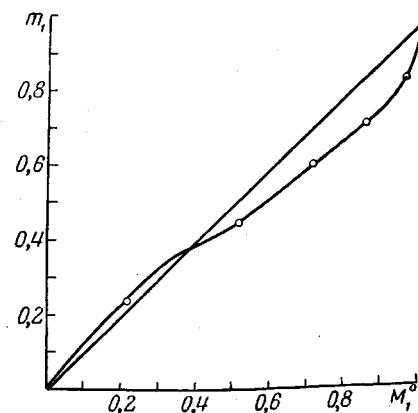
Был проведен анализ сополимеров и бензольных экстрактов на содержание в них мономеров. Количество экстрагированных мономеров определяли по разности навесок сополимеров до экстракции и после сушки. Эти результаты контролировали аналитическим определением МВП и ТГМ-3 в экстракте.

Определение содержания мономеров в сополимере и экстракте. Содержание азота в сополимере определяли по методу Дюма. По содержанию азота вычисляли количество МВП, вступившего в реакцию сополимеризации.

Для экстракта определяли число омыления и содержание азота по методу Дюма. По результатам анализов вычисляли количество невступивших в реакцию сополимеризации МВП и ТГМ-3.

Сумма количеств мономеров в сополимере и экстракте должна соответствовать исходному количеству мономеров.

При исходном весовом соотношении мономеров МВП : ТГМ-3, равном 10 : 90, содержание МВП в сополимере больше, чем в исходной смеси. При содержании МВП в исходной смеси, равном 30% от суммы мономеров, содержание его в сополимере колеблется в пределах 25—26%. При остальных исходных соотношениях мономеров МВП : ТГМ-3 это положение сохраняется, причем с увеличением содержания МВП в исходной смеси разница между содержанием его в исходной смеси и в сополимере возрастает. Так, при соотношении МВП : ТГМ-3, равном 90 : 10, содержание МВП в сополимере составляет 69—72%. При весовом соотношении МВП : ТГМ-3, равном примерно 20 : 80, сополимер имеет такой же состав, что и исходная смесь мономеров.



Состав сополимера МВП с ТГМ-3 мол. %;  $M_1^0$  — содержание МВП в исходной смеси показали, что для всех опытов характерно совпадение количества МВП и ТГМ-3 в исходной смеси с суммой этих мономеров в сополимере и экстракте; ошибка составляла в среднем 2—3%.

На рисунке показана зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров; на рисунке  $m_1$  — содержание МВП в сополимере, исходной смеси, мол. %. Результаты исследований показали, что для всех опытов характерно совпадение количества МВП и ТГМ-3 в исходной смеси с суммой этих мономеров в сополимере и экстракте; ошибка составляла в среднем 2—3%.

В таблице показано содержание мономеров, выраженное в молярных долях, необходимое для вычисления относительных активностей радикалов  $r_1$  и  $r_2$ .

Расчет констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ . Вычисление констант сополимеризации МВП с ТГМ-3 производили по интегральному уравнению Майо и Льюиса [10—12].

Перед расчетом  $r_1$  и  $r_2$  прежде всего было установлено значение  $p$  в этом уравнении. В нашем случае имеет место совпадение состава исходной смеси и сополимера, поэтому параметр  $p$  должен иметь положительное значение. Направление кривой состава, изображенной на рисунке, означает, что коэффициенты относительных активностей радикалов  $r_1$  и  $r_2$  — меньше единицы. Учитывая эти условия, методом подбора определяли значения  $p$ . Они выбраны равными 1,5 и 2,0. При значениях  $1,5 > p$  и  $p > 2,0$  указанные выше условия нарушались.

Данные для расчета констант сополимеризации приведены в таблице. Значения  $r_1$  и  $r_2$  для всех случаев меньше единицы.

Определение констант сополимеризации

Исходное весовое соотношение мономеров	Молярные доли				$p = 1,5$		$p = 2,0$		
	МВП	ТГМ-3	$M_1^0$	$M_2^0$	$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	
10,24	89,76	0,216	0,784	0,190	0,709	0,406	0,604	0,058	0,529
30,65	69,35	0,515	0,485	0,485	0,448	0,198	0,465	0,364	0,682
49,09	50,91	0,699	0,301	0,597	0,233	0,359	0,573	0,390	0,695
70,08	29,92	0,849	0,151	0,795	0,132	0,351	0,567	0,356	0,678
90,09	9,91	0,956	0,044	0,875	0,03	0,204	0,469	0,203	0,601

Принимая средние значения  $r_1$  и  $r_2$  с точностью до сотых долей и учитывая отклонения этих коэффициентов от значений  $r_1$  и  $r_2$  для каждого соотношения мономеров, мы получили следующие значения констант сополимеризации: для 2-метил-5-винилпиридина  $r_1 = 0,32 \pm 0,065$ , для триэтиленгликольдиметакрилата  $r_2 = 0,59 \pm 0,06$ .

Произведение констант сополимеризации  $r_1 \cdot r_2 = 0,19$  свидетельствует о склонности к чередованию звеньев и показывает, что сополимер имеет достаточно упорядоченное строение.

В уравнениях, выведенных Медведевым с сотрудниками [12], зависимость  $M_1$  от  $M_2$  выражена в явной форме.

Это дает возможность легко вычислить величину  $M_1$ , задаваясь значениями  $M_2$ . Вначале для каждого соотношения мономеров МВП и ТГМ-3 при найденных значениях  $r_1$  и  $r_2$  определяли величины  $K$ . Расчет величины  $K$  при  $r_1 = 0,32$  и  $r_2 = 0,59$  приведен ниже:

Весовой исходный состав смеси МВП с ТГМ-3	10,24 89,76	30,65 69,35	49,09 50,91	70,08 29,92	90,09 9,91
Состав смеси МВП с ТГМ-3 в молярных долях $M_1^0/M_2^0$	0,216 0,784	0,515 0,485	0,699 0,301	0,849 0,151	0,956 0,044
$K$	1,257	0,8112	0,5977	0,4506	0,3563

По заданным значениям  $M_2$  определены величины  $M_1$ , которые оказались весьма близкими к найденным экспериментально. Близость вычисленных и найденных экспериментально значений  $M_1$  говорит о достаточной точности определения констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ .

### Выводы

1. При сополимеризации 2-метил-5-винилпиридина (МВП) с триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3) имеет место совпадение состава сополимера с составом исходной смеси мономеров при весовом соотношении МВП : ТГМ-3 = 20 : 80.

2. Вычислены константы совместной полимеризации, которые оказались равными: для радикала МВП  $r_1 = 0,32 \pm 0,065$ , для радикала ТГМ-3  $r_2 = 0,59 \pm 0,060$ .

3. При содержании МВП в исходной смеси более 20 вес.% сополимеры обогащены ТГМ-3 как более активным мономером.

4. При синтезе анионитов необходимо минимальное введение ТГМ-3 (6—8%) в сополимер, обеспечивающее необходимые скорость процесса супензионной сополимеризации и физико-химические свойства анионита.

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

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
4 XI 1962

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Bachman, D. Micucci, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2381, 1948.
2. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1543, 1948.
3. T. Alfrey, I. Bohrer, H. Haas, C. Lewis, J. Polymer Sci., **5**, 719, 1950.
4. О. К. Сурнина, Диссертация, 1956.
5. R. M. Fuoss, G. L. Cathers, J. Polymer Sci., **4**, 97, 1949.
6. В. Л. Цайлингольд, Диссертация, 1959.
7. В. Г. Островерхов, И. С. Вакарчук, В. Г. Синявский, Высокомолек. соед., **3**, 1197, 1961.
8. А. Б. Даванков, Л. Б. Зубакова, Н. А. Шабанова, Ж. прикл. химии, **34**, 403, 1961.
9. А. Б. Даванков, Л. Б. Зубакова, Г. Б. Звегинцева, Ж. прикл. химии, **35**, 1133, 1962.
10. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
11. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953.
12. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **21**, 1269, 1947.

---

DETERMINATION OF THE MONOMER REACTIVITY RATIOS FOR  
COPOLYMERIZATION OF 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE.  
AND TRIETHYLENEGLYCOLDIMETHYL ACRYLATE

A. B. Davankov, L. B. Zubakova, A. A. Gurov

S u m m a r y

The monomer reactivity ratios were determined by means of the block method. For initial monomer concentrations in the ratio MVP:TGM-3 of 10:90 (percent by weight) the copolymer contains more MVP than in the initial mixture. When the weight ratios are MVP:TGM-3  $\approx$  20:80 the copolymer has the same composition as the initial monomer mixture. For the other monomer ratios investigated (30:70, 50:50, 70:30, 90:10) the MVP content in the copolymer is below that of its content in the initial mixture. Calculation of the monomer reactivity ratios was carried out according to Mao and Lewis' integral equation.