

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**
Том VI
1964

№ 11

УДК 542.952.6+678.744.33—134.584.3

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АКТИВНОСТЕЙ ДЛЯ СИСТЕМЫ
(2-ЭТИЛ)-*n*-ГЕКСИЛМЕТАКРИЛАТ — АМИД МЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ**

M. Токажевска, Я. Голюсиньска

Исследования в области сополимеризации привели к методам расчета относительных активностей для соответствующих систем мономеров. Возможность определения скорости реагирования мономеров в данной системе имеет огромное значение, так как позволяет на основании принятых методов расчета предусмотреть поведение исследуемых мономеров в процессе сополимеризации.

Нами были определены относительные активности r_1 и r_2 для системы (2-этил)-*n*-гексилметакрилат — амид метакриловой кислоты. В литературе нет данных относительно этой пары мономеров. Определение этих констант сополимеризации является целесообразным не только с теоретической точки зрения, но также и из технических соображений, принимая во внимание открывающиеся большие возможности практического применения этого сополимера.

Константы сополимеризации были определены по методу Файнемана — Росса [1] с математической обработкой по методу наименьших квадратов.

Заменяя в основном уравнении состава сополимера [1, 2]

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} = \frac{m_1}{m_2} \quad (1)$$

при малой степени превращения (где M_1 и M_2 — мольные концентрации соответствующих мономеров в исходной смеси мономеров, m_1 и m_2 — мольные концентрации мономеров в полученном сополимере) M_1 / M_2 на F ,

Таблица 1

Определение констант сополимеризации в системе (2-этил)-*n*-гексилметакрилат (M_1) — амид метакриловой кислоты (M_2)

Опыт, №	Исходная концентрация мономеров, мол. %		Продолжительность сополимеризации, мин.	Выход сополимера, %	Содержание азота в сополимере, %	Состав сополимера, мол. %	
	M_1	M_2				m_1	m_2
1	85,0	15,0	65	8,4	0,51	93,1	6,9
2	80,0	20,0	79	1,3	0,71	90,5	9,5
3	70,0	30,0	78	4,4	1,17	84,9	15,1
4	60,0	40,0	76	2,8	1,93	76,6	23,4
5	50,0	50,0	70	7,7	2,72	68,5	31,5
6	40,0	60,0	126	6,4	4,44	53,5	46,5
7	30,0	70,0	125	7,4	5,79	44,1	55,9
8	20,0	80,0	108	8,9	8,59	28,3	71,7
9	10,0	90,0	103	3,2	11,41	15,9	84,1

а m_1 / m_2 на f , получаем уравнение прямой линии:

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

Тангенс угла наклона этой прямой равен r_1 , а отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, равен отрицательному значению r_2 .

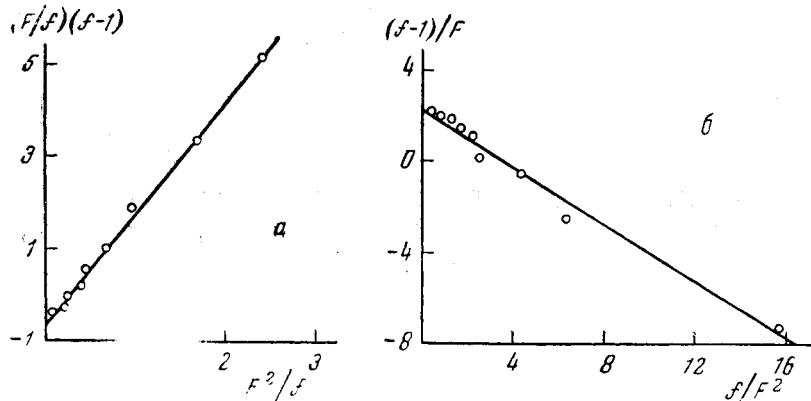


Рис. 1. Графическое изображение прямой, рассчитанной по методу наименьших квадратов: *a* — на основании уравнения (2), *б* — на основании уравнения (3)

Аналогично уравнение состава сополимера можно представить в следующей форме:

$$\frac{f-1}{F} = -r_2 \cdot \frac{f}{F^2} + r_1. \quad (3)$$

Здесь тангенс угла наклона прямой линии равен отрицательному значению r_2 , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен r_1 .

Экспериментальная часть

(2-Этил)-*n*-гексилметакрилат (ЭГМА) получен с полу произвольственной установки Освенцимского химического комбината; чистота 98% (бромированием бромид-броматной смесью); содержание метакриловой кислоты 0,03%; т. кип. 110° / 10 мм; d^{20} 0,8842; n_D^{20} 1,4389. Амид метакриловой кислоты (МА) про-

Таблица 2
Составные части уравнений (2) и (3)

Опыт, №	f	F	F^2/f	$(F/f) \times (f-1)$	f/F^2	$(f-1)/F$
1	13,490	5,667	2,380	5,246	0,420	2,204
2	9,526	4,000	1,680	3,481	0,595	2,431
3	5,622	2,333	0,969	1,918	1,035	1,981
4	3,273	1,500	0,687	1,041	1,455	1,515
5	2,175	1,000	0,460	0,540	2,175	1,475
6	1,150	0,667	0,387	0,090	2,584	0,225
7	0,789	0,428	0,232	-0,114	4,311	-0,493
8	0,395	0,250	0,158	-0,383	6,320	-2,420
9	0,189	0,111	0,064	-0,472	15,620	-7,370

известства Освенцимского химического комбината; чистота 98,5% (бромированное); т. пл. 110—112°. *n*-Бутиловый спирт производства Освенцимского химического комбината; чистота 98,5%. Переходь бензоила — чистая. Метиловый спирт — чистый.

Сополимеризацию в растворителе (*n*-бутиловом спирте) проводили в запаянных ампулах. Растворы содержали 60 или 42 вес.% мономеров; 60%-ные растворы применяли при содержании МА в исходной смеси мономеров до 50 мол.%, а 42%-ные

растворы — при содержании МА выше 50 мол.%, так как с увеличением содержания МА в смеси понижается ее растворимость в бутиловом спирте.

Сополимеризацию проводили в присутствии перекиси бензоила (0,3% от веса смеси мономеров) при 80° до достижения степени превращения, равной максимально 10%. Содержание ЭГМА в исходной смеси мономеров менялось в интервале от 85 до 10 мол.%. Полученный сополимер осаждали прибавлением метилового спирта. Для полного удаления следов мономеров из сополимера его три раза переосаждали метанолом из растворов в *n*-бутиловом спирте.

Сополимер, высущенный инфракрасными лучами, анализировали на содержание азота (метод Кельдаля).

Составы исходных смесей мономеров и полученных сополимеров приведены в табл. 1.

Подставляя экспериментальные данные в уравнения (2) и (3), мы получили составные части уравнений (2) и (3). Эти данные представлены в табл. 2.

Из расчета были получены следующие относительные активности:

$$\begin{aligned}r_1 &= 2,51, \quad r_2 = 0,69 \text{ (из уравнения (2))}, \\r_1 &= 2,34, \quad r_2 = 0,64 \text{ (из уравнения (3))}.\end{aligned}$$

На рис. 1, *a* и *б* представлены прямые линии, построенные по данным, полученным из уравнений (2) и (3). Приведенные на рисунке точки соответствуют экспериментальным данным. Сумма наименьших квадратов отклонений экспериментальных точек от прямой ($\Sigma\Delta^2$) в десять раз меньше в случае применения для расчета r_1 и r_2 уравнения (2); поэтому данные, полученные на основании уравнения (3) ($r_1 = 2,34$, $r_2 = 0,64$), не учитывались.

Константы сополимеризации для ЭГМА (r_1) и МА (r_2) были проверены методом Джоши — Капура [3]. Результаты хорошо согласовались с полученными ($r_1 = 2,49$, $r_2 = 0,70$). Из полученных констант сополимеризации ($r_1 = 2,51$, $r_2 = 0,69$) рассчитана кривая сополимеризации на основании уравнения (1) (см. рис. 2). Точки соответствуют экспериментальным данным.

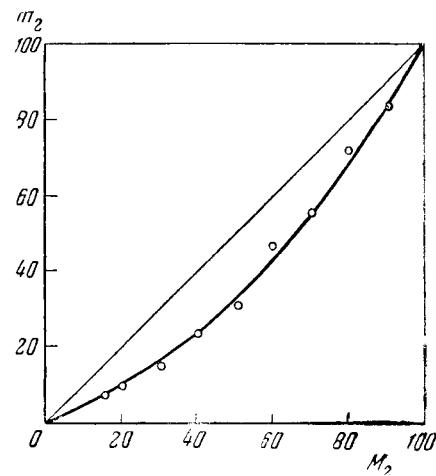


Рис. 2. Зависимость состава сополимера ЭГМА и МА от соотношения мономеров в исходной смеси.

M_2 — содержание МА в исходной смеси мономеров, мол.%; m_2 — содержание звеньев МА в сополимере, мол.%

Выводы

Определены относительные активности r_1 и r_2 для не описанной в литературе системы (2-этил)-*n*-гексилметакрилат — амид метакриловой кислоты (МА). Константы сополимеризации, подсчитанные по методам Файнемана — Росса и Джоши — Капура, хорошо согласуются.

Из значений r_1 и r_2 видно, что радикал, оканчивающийся звеном ЭГМА, с большей скоростью (в 2,51 раза) реагирует со своим мономером, чем с мономером МА. Радикал, оканчивающийся звеном МА, с большей скоростью (в 1,45 раза) реагирует с мономером ЭГМА, чем со своим мономером (МА).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
 2. T. Alfrey, J. J. Bohrer, H. Mark, *Copolymerization*, Interscience, New York — London, 1952.
 3. R. M. Joshi, S. L. Kapur, J. Polymer Sci., 14, 508, 1954.
-

DETERMINATION OF THE REACTIVITY RATIOS FOR THE SYSTEM 2-ETHYL-*n*-HEXYL METHACRYLATE—METHACRYLAMIDE

M. Tokazewska, J. Golińska

S u m m a r y

The reactivity ratios r_1 and r_2 of the system 2-ethyl-*n*-hexyl methacrylate — methacrylamide have been calculated by means of Fineman — Ross equations, using the least squares method. The values were verified by a modified Joshi — Kapur method.