

УДК 541.64+66.095.26+678.744+678.746

## ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ МОНОМЕРОВ ПРИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА

*М. Ф. Сорокин, И. М. Кочнов*

Определение констант относительной активности мономеров (или так называемых констант сополимеризации) является важной задачей как при непосредственном изучении процессов сополимеризации тех или иных мономеров, так и в случаях использования этих процессов для исследования зависимости между химической структурой ненасыщенных соединений и их реакционной способностью.

Целью данной работы было исследование влияния различных факторов (природы растворителя, температуры, типа и концентрации инициатора) на константы сополимеризации системы глицидилметакрилат (ГМА) — стирол. Изучение данного вопроса может дать дополнительные сведения как для данной пары мономеров, так и для теории сополимеризации в целом.

### Экспериментальная часть

Синтез ГМА проводили по ранее описанной методике [1]. Свойства ГМА и стирола приведены в работе [2]. Инициаторами реакции сополимеризации служили дважды перекристаллизованные динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПБ).

В качестве растворителей применяли очищенные известными способами и свежеперегнанные толуол, диоксан и циклогексанон, каждый из которых хорошо растворяет как мономеры, так и образующийся сополимер на всем протяжении реакции сополимеризации и обеспечивает тем самым гомогенность системы.

Сополимеризацию ГМА со стиролом проводили в ампулах до небольшой степени превращения (6,5—8,0%) в атмосфере азота. С целью получения более точных результатов в каждой серии опытов применяли 8 соотношений мономеров. Полученные сополимеры трижды переосаждали из бензольного раствора метанолом и высушивали в вакууме при 40° до постоянного веса. Для расчета состава определяли количество глицидных групп в сополимере по методу Николета и Поултера [3]. Состав сополимеров опытов серии I и VI был рассчитан также и по содержанию углерода. Полученные результаты имели хорошую сходимость с составом, определенным по количеству глицидных групп.

### Результаты исследования и их обсуждение

Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  были определены по методу Файнемана и Росса [4] с математической обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Для расчета использовали дифференциальную форму уравнения состава:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \left\{ = \frac{[m_1]}{[m_2]} \text{ при малой степени превращения} \right\}, \quad (1)$$

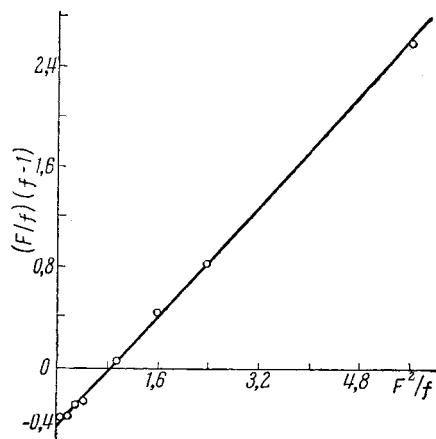
где  $[M_1]$ ,  $[M_2]$  и  $[m_1]$ ,  $[m_2]$  — мол. % ГМА и стирола в исходной смеси и в сополимере соответственно.

При введении обозначения  $[M_1] / [M_2] = F$  и  $[m_1] / [m_2] = f$  уравнение (1) можно представить в виде уравнения прямой линии:

$$(F/f)(f-1) = r_1(F^2/f) - r^2. \quad (2)$$

Зависимость  $(F/f)(f-1)$  (ордината) от  $F^2/f$  (абсцисса) представляет прямую линию, тангенс угла наклона которой равен  $r_1$ , и которая отсекает на ординате в отрицательной области отрезок, равный минус  $r_2$ . Графическое изображение определения констант  $r_1$  и  $r_2$  для опытов серии I представлено на рис. 1. Аналогичное построение было выполнено и для других серий опытов. Значения констант  $r_1$  и  $r_2$  для системы ГМА — стирол указаны в таблице, в которой для сравнения приведены также величины констант, полученные

Рис. 1. Определение констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  по методу Файнемана и Росса (опыты серии I)



ные при сополимеризации ГМА со стиролом [2] и метилметакрилата (ММА) со стиролом [5] в массе. На основании значений  $r_1$  и  $r_2$ , полученных для системы ГМА — стирол, нами были определены величины  $Q$  и  $e$  для ГМА по полуколичественной схеме Алфрея и Прайса [6] с использованием следующей зависимости:

$$\begin{aligned} \lg Q_1 &= \lg Q_2 + \lg r_1 + (e_1^2 - e_1 \cdot e_2) \cdot 0,4343 \\ \lg Q_1 &= \lg Q_2 - \lg r_2 - (e_2^2 - e_1 \cdot e_2) \cdot 0,4343, \end{aligned} \quad (3)$$

Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  и факторы активности мономеров  $Q$  и  $e$ , полученные при сополимеризации глицидилметакрилата ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ ) в различных условиях

Серия опытов	Условия сополимеризации					$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$Q_1$	$e_1$
	температура сополимеризации, °C	инициатор	концентрация инициатора, мол. %	растворитель	концентрация мономеров %					
I	60	ДАК	0,15	Циклогексанон	30	$0,538 \pm 0,002$	$0,450 \pm 0,004$	0,24	0,86	0,40
II	60	ДАК	0,5	То же	30	$0,544 \pm 0,004$	$0,441 \pm 0,007$	0,24	0,87	0,40
III	60	ДАК	0,5	Диоксан	30	$0,551 \pm 0,005$	$0,450 \pm 0,002$	0,25	0,87	0,38
IV	60	ДАК	0,5	Толуол	30	$0,543 \pm 0,003$	$0,446 \pm 0,005$	0,24	0,87	0,40
V	60	ПБ	0,5	Циклогексанон	30	$0,550 \pm 0,006$	$0,451 \pm 0,007$	0,25	0,87	0,38
VI	120	ДАК	0,05	То же	30	$0,601 \pm 0,008$	$0,502 \pm 0,005$	0,30	0,85	0,29
	60	ДАК	0,15	Сополимеризация в массе	400	$0,552 \pm 0,002$	$0,450 \pm 0,001$	0,25	0,87	0,38

Сополимеризация метилметакрилата ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ ) в массе

— | 60 | ПБ | — | — | 100 |  $0,46 \pm 0,026$  |  $0,52 \pm 0,026$  | 0,24 | 0,74 | 0,40

где  $Q$  — удельная активность мономера,  $e$  — полярность радикала (индексы 1 относятся к ГМА, а индексы 2 — к стиролу).

Для стирола использованы значения  $Q_2 = 1,0$  и  $e_2 = -0,8$  [7]. Значения  $Q$  и  $e$  для ГМА приведены в таблице, в которой для сравнения также указаны величины  $Q$  и  $e$  для ММА, полученные при сополимеризации его со стиролом [7].

Результаты исследования, полученные при сополимеризации ГМА со стиролом в различных условиях (см. таблицу), показывают, что констан-

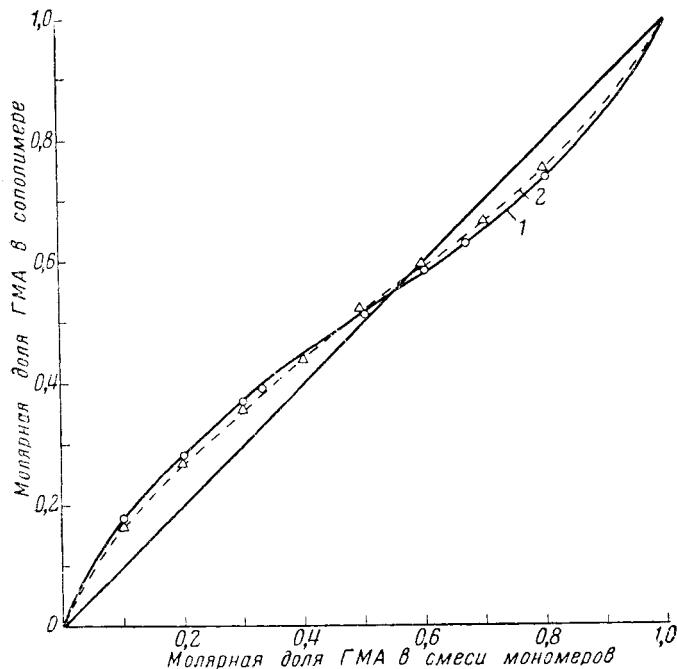


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации ГМА со стиролом в циклогексане:

1 — 60°, 2 — 120°

ты сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  указанных мономеров не зависят от концентрации и типа инициатора. Сравнительные опыты по изучению сополимеризации в различных растворителях также показали, что не наблюдается заметного изменения в значениях  $r_1$  и  $r_2$ , даже когда диэлектрическая постоянная растворителей изменяется в широких пределах (2,28 для диоксана и 18,3 для циклогексанона). Такой вывод подтверждается также данными Льюиса и др. [5]. Следовательно, природа среды, в которой происходит реакция сополимеризации по свободно-радикальному механизму, практически не влияет на конкуренцию между двумя мономерами при взаимодействии с данным свободным радикалом.

Проведение сополимеризации ГМА со стиролом при 60 и 120° показало, что константы  $r_1$  и  $r_2$  с температурой изменяются незначительно, причем повышение температуры, по-видимому, приводит к получению более однородного состава при сополимеризации (см. рис. 2), что указывает на стремление  $r_1$  и  $r_2$  к единице. Следовательно, температура является фактором, который может изменить скорость элементарных реакций, что приводит к изменению и состава сополимеров. Однако температурный коэффициент констант сополимеризации мал, и нахождение точных значений этой величины представляет значительные экспериментальные трудности.

Из величин констант сополимеризации ( $r_1 < 1$  и  $r_2 < 1$ ) видно, что радикал, оканчивающийся звеном ГМА, с большей скоростью реагирует с мономером стирола, чем со своим мономером, а радикал, оканчивающийся звеном стирола, с большей скоростью реагирует с мономером ГМА, чем со своим мономером (стиролом), что объясняется, вероятно, различной (по знаку) полярностью радикалов: для ГМА  $e = +0,39$ , для стирола  $e = -0,8$ .

Сопоставление значений констант сополимеризации для систем ГМА — стирол и ММА — стирол показывает, что ГМА имеет несколько большую реакционную способность по сравнению с ММА, что подтверждается также и величиной  $Q_1$ .

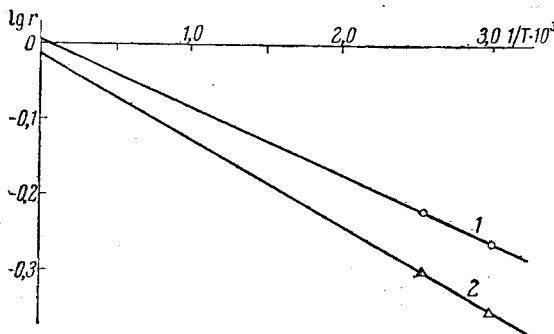


Рис. 3. Зависимость констант сополимеризации ГМА со стиролом от температуры:  
1 —  $r_1$  (ГМА), 2 —  $r_2$  (стирол)

Исходя из теории столкновений, уравнение Аррениуса, отражающее температурную зависимость константы скорости химической реакции, можно написать для случая бимолекулярной реакции в следующем виде:

$$k = p \cdot Z \cdot e^{-E/RT}, \quad (4)$$

где  $Z$  — частота столкновений между рассматриваемыми молекулами;  $p$  — стерический фактор.

Поскольку  $r_1$  и  $r_2$  являются отношениями констант (например,  $r_1 = k_{11} / k_{12}$ ), температурную зависимость этих констант можно записать следующим образом:

$$k_{11} = p_{11} \cdot Z_{11} \cdot \exp\left(-\frac{E_{11}}{RT}\right) \quad (5)$$

$$k_{12} = p_{12} \cdot Z_{12} \cdot \exp\left(-\frac{E_{12}}{RT}\right) \quad (6)$$

откуда

$$r_1 = \frac{p_{11} \cdot Z_{11}}{p_{12} \cdot Z_{12}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{11} - E_{12}}{RT}\right) \quad (7)$$

Аналогичным образом можно получить:

$$r_2 = \frac{p_{22} \cdot Z_{22}}{p_{21} \cdot Z_{21}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{22} - E_{21}}{RT}\right) \quad (8)$$

После логарифмирования уравнения (7) и (8) принимают вид:

$$\lg r_1 = \lg \frac{p_{11} \cdot Z_{11}}{p_{12} \cdot Z_{12}} - \frac{(E_{11} - E_{12}) \cdot 0,4343}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

$$\lg r_2 = \lg \frac{p_{22} \cdot Z_{22}}{p_{21} \cdot Z_{21}} - \frac{(E_{22} - E_{21}) \cdot 0,4343}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (10)$$

Графическая зависимость  $\lg r$  от  $1/T$  представляет прямую линию, наклон которой будет равен соответственно для  $r_1 = (E_{11} - E_{12}) \cdot 0,4343 / R$  и для  $r_2 = (E_{22} - E_{21}) \cdot 0,4343 / R$ .

Как правило, этот наклон будет небольшим, так как энергия активации роста цепи низка, а разность между такими энергиями — еще меньше. При сополимеризации ГМА и стирола разность энергий активаций элементарных реакций составила соответственно 410 и 520 кал/моль. Из рис. 3 видно, что прямые практически исходят из начала координат. Следовательно, величины

$$\frac{p_{11} \cdot Z_{11}}{p_{12} \cdot Z_{12}} \text{ и } \frac{p_{22} \cdot Z_{22}}{p_{21} \cdot Z_{21}}$$

близки к единице и зависимость  $r_1$  и  $r_2$  от температуры можно представить в следующем виде:

$$r_1 = \exp\left(-\frac{E_{11} - E_{12}}{RT}\right), \quad r_2 = \exp\left(-\frac{E_{22} - E_{21}}{RT}\right).$$

### Выводы

1. Проведена сополимеризация глицидилметакрилата и стирола в различных растворителях до небольшой степени превращения в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси бензоила и определен состав полученных сополимеров.

2. Рассчитаны относительные активности мономеров  $r_1$  и  $r_2$  при сополимеризации в различных условиях и показано, что они практически не зависят от природы применяемого растворителя и инициатора, а также от концентрации мономеров и инициатора в исходной смеси.

3. Показано, что константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  с температурой изменяются незначительно и подчиняются следующей зависимости:  $r = \exp(-\Delta E / RT)$ .

4. Определены параметры  $Q$  и  $e$  для глицидилметакрилата при помощи полуколичественной схемы Алfreя и Прайса.

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

Поступила в редакцию  
28 V 1963

### ЛИТЕРАТУРА

- И. М. Коchinов, М. Ф. Сорокин, А. Н. Шувалова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1963, вып. 42, 94.
- М. Ф. Сорокин, И. М. Коchinов, Пласт. массы, 1963, № 1, 7.
- B. H. Nicolet, T. C. Poulter, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1186, 1930.
- M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
- F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1519, 1537, 1948.
- T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
- C. C. Price, J. Polymer Sci., 3, 772, 1948.

### THE MONOMER REACTIVITY RATIOS IN THE COPOLYMERIZATION OF GLYCIDYL METHACRYLATE WITH STYRENE

*M. F. Sorokin, I. M. Kochnov*

Summary

Copolymerization of glycidyl methacrylate (GMA) with styrene in the presence of azobisisbutyronitrile and benzoyl peroxide has been carried out in various solvents at 60 and 120° until 6.5–8% conversion. The composition of the resultant copolymers and the monomer reactivity ratios ( $r_1 = 0.55$  (GMA);  $r_2 = 0.45$ ) have been calculated. The dependence of the monomer reactivity ratios upon the polymerization conditions has been investigated and it has been shown that they are practically independent of the nature of the solvent and initiator or of the concentration of the initiator and monomer in the initial mixture. It has been shown that  $r_1$  and  $r_2$  changes little with change in temperature (at 120°  $r_1 = 0.60$ ,  $r_2 = 0.50$ ) and obeys the relation  $r = \exp(-\Delta E / RT)$ , tending to unity with increase in temperature. The parameters  $Q$  and  $e$  have been determined for GMA with the aid of the semi-quantitative procedure of Alfrey and Price and it has been shown that GMA is somewhat more reactive than methyl methacrylate.