

УДК 66.095.26+678.744

**СОСТАВ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ И КОНСТАНТЫ  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА,  
ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

*M. Ф. Сорокин, M. M. Бабкина*

В предыдущей статье [1] сообщалось о синтезе тройных термопрерывистых сополимеров бутилметакрилата (БМА), глицидилметакрилата (ГМА) и метакриловой кислоты (МАК), способных самоотверждаться при повышенных температурах.

Целью данной работы является изучение состава полученных сополимеров в зависимости от состава исходной смеси мономеров и определение констант сополимеризации БМА с ГМА, БМА с МАК и ГМА и МАК.

**Экспериментальная часть**

Сополимеризацию БМА с ГМА, БМА с МАК и ГМА с МАК проводили в растворе в циклогексаноне при 80° по радикальному механизму в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Концентрация мономеров в реакционной смеси составляла 30%, количество инициатора — 0,2 мол. %.

Очистка исходных продуктов и синтез ГМА описаны в работе [1].

Мономеры, растворитель и инициатор загружали в ампулы, которые охлаждали до —40° и трижды вакуумировали с последующим заполнением азотом. Затем ампулы опускали в термостат, в котором поддерживали заданную температуру с точностью до ±0,1°, и проводили сополимеризацию. Степень превращения мономеров не превышала 10%. Полученные сополимеры очищали переосаждением петролейным эфиром и сушили до постоянного веса в вакууме. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию карбоксильных и глицидных групп. Содержание карбоксильных групп определяли титрованием навески сополимера, растворенной в ацетоне, 0,05 н. раствором едкого калия в присутствии фенолфталеина. Содержание глицидных групп определяли по методу Кинга [2] с использованием ацетона в качестве растворителя.

**Обсуждение результатов**

Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывали по уравнению Файнмана и Ресса [3].

Таблица 1

Сополимеризация ГМА ( $M_1$ ) с БМА ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров, мол. %		Содержание глицидных групп в сополимере, %	Состав сополимера, мол. %	
$M_1$	$M_2$		$m_1$	$m_2$
50,00	50,00	19,47	50,65	49,35
65,70	33,30	25,75	67,00	33,00
83,00	20,00	30,75	79,80	20,20
33,30	66,70	13,85	36,00	64,00
20,00	80,00	21,75	21,75	78,25

Таблица 2

Сополимеризация ГМА ( $M_1$ ) с МАК ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров, мол. %		Содержание глицидных групп в сополимере, %	Кислотное число сополимера, мг КОН/г	Состав сополимера, мол. %	
$M_1$	$M_2$			$m_1$	$m_2$
50,0	50,0	17,95	176,50	50,75	49,25
66,7	33,3	25,50	106,90	70,63	29,37
80,0	20,0	30,95	65,35	82,80	17,20
88,9	11,1	33,55	34,50	90,10	9,90
94,1	5,9	35,75	19,35	35,00	5,00

Таблица 3

Сополимеризация БМА ( $M_1$ ) с МАК ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров, мол. %		Кислотное число сополимера, мг КОН/г	Состав сополимера, мол. %	
$M_1$	$M_2$		$m_1$	$m_2$
50,0	50,0	224,00	53,80	46,20
66,7	33,3	133,00	70,43	29,56
80,0	20,0	68,35	83,70	16,30
88,9	11,1	38,48	90,55	9,45
94,1	5,9	21,10	94,73	5,30

Таблица 4

## Константы сополимеризации

Мономеры		$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Литературный источник
$M_1$	$M_2$				
ГМА	БМА	0,94	0,79	0,74	—
ГМА	БМА	0,75	0,69	0,57	[9]
БМА	МАК	1,11	0,53	0,59	—
БМА	МАК	1,20	0,75	0,90	[4]
ГМА	МАК	1,12	0,85	1,00	

Таблица 5

## Факторы активности БМА, ГМА и МАК

Мономер	Q	e	Литературный источник
ГМА	0,80	0,32	—
ГМА	0,87	0,38	[7]
ГМА	0,78	-0,02	[6]
БМА	0,72	-0,23	[6]
МАК	0,55	0,65	

Таблица 6

## Составы тройных сополимеров БМА, ГМА и МАК

Состав смеси мономеров, мол. %			Кислотное число сополимера, мг КОН/г	Состав сополимера, мол. %						
по данным анализа				вычисленный						
БМА	ГМА	МАК		БМА	ГМА	МАК	БМА	ГМА	МАК	
33,3	33,3	33,4	15,03	126,0	38,0	33,8	28,2	37,5	35,0	27,5
50,0	25,0	25,0	11,50	90,0	52,3	26,9	20,8	51,3	26,5	20,4
25,0	50,0	25,0	22,10	89,8	28,1	51,1	20,8	27,8	51,5	20,7
25,0	25,0	50,0	12,41	218,0	29,6	25,9	44,5	31,0	26,5	42,5
66,6	16,7	16,7	7,30	61,0	67,5	17,8	14,8	67,5	18,6	13,9
80,0	10,0	10,0	4,43	35,0	80,1	11,0	8,9	79,7	11,7	8,6

На рис. 1 представлено графическое определение констант сополимеризации по данным табл. 1—3. Прямые линии на графиках проведены через экспериментальные точки методом наименьших квадратов. Тангенс угла наклона прямой равен  $r_1$ , а отрезок, отсекаемый на ординате — отри-

цательному значению  $r_2$ . При сополимеризации ГМА с МАК и БМА с МАК брали только такие соотношения исходных мономеров, при которых реакция протекает в гомогенной среде. Полученные значения констант сополимеризации приведены в табл. 4.

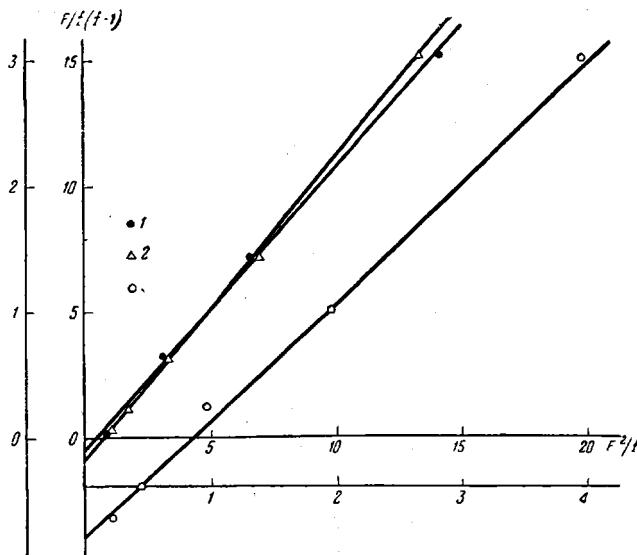


Рис. 1. Определение констант  $r_1$  и  $r_2$  при сополимеризации ГМА с БМА, ГМА с МАК и БМА с МАК:  
1 — БМА — МАК; 2 — ГМА — МАК; 3 — ГМА — БМА

Как видно из таблиц, ГМА во всех исследованных случаях является наиболее активным мономером, МАК — наименее реакционноспособным мономером. При сополимеризации ГМА с МАК произведение констант сополимеризации  $r_1 \cdot r_2 = 1$ , что характеризует случайное расположение мономерных единиц обоих типов в полимерной цепи.

В случае сополимеризации ГМА с БМА и ГМА с МАК произведение  $r_1 \cdot r_2 < 1$ , т. е. в данных системах имеет место чередование мономерных единиц в полимерной цепи, причем склонность к чередованию будет проявляться сильнее при сополимеризации БМА с МАК, что, очевидно, объясняется разной популярностью этих мономеров (см. табл. 5).

Во всех рассмотренных системах только при сополимеризации ГМА с БМА ( $r_1$  и  $r_2 < 1$ ) существует азеотропная смесь при содержании в исходной смеси мономеров 30 мол. % БМА (рис. 2).

На основании полученных значений констант сополимеризации были определены факторы активности  $Q$  и  $e$  для ГМА и МАК по полукачественной схеме Алфрея и Прайса [5]. При расчете были использованы имеющиеся [6] значения  $Q$  и  $e$  для БМА. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Факторы активности ГМА, как следует из таблицы, довольно хорошо совпадают с литературными данными.

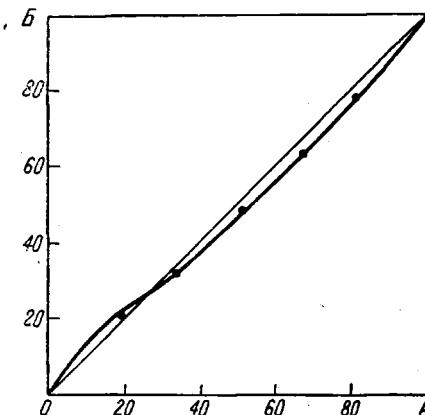


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации ГМА с БМА  
A — содержание БМА в смеси мономеров, мол. %, B — содержание БМА в сополимере, мол. %

Константы сополимеризации были использованы для расчета состава тройных сополимеров БМА, ГМА и МАК, синтезированных нами в циклогексаноне при 80° по радикальному механизму, как описано в работе [1]. Степень превращения мономеров не превышала 20%. Теоретический состав трехкомпонентных полимеров рассчитывали по дифференциальному уравнению Алfreя и Голдфингера [8].

Составы некоторых полученных сополимеров приведены в табл. 6.

Близость составов сополимеров, вычисленных по уравнению Алfreя — Голдфингера и по данным химического анализа, свидетельствует о достаточной точности определения  $r_1$  и  $r_2$  и применимости уравнения Алfreя — Голдфингера для описанного случая.

### Выводы

1. Определены константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  при сополимеризации ГМА с БМА, ГМА с МАК и БМА с МАК.
2. Установлено, что наиболее активным мономером в исследованных системах является ГМА, наименее активным — МАК.
3. При сополимеризации ГМА с БМА существует азеотропная смесь при содержании 30 мол. % БМА в исходной смеси мономеров.
4. Определены факторы активности  $Q$  и  $e$  для ГМА и МАК по схеме Алfreя и Прайса.
5. Рассчитаны составы тройных сополимеров БМА, ГМА и МАК на основании полученных значений констант сополимеризации. Показано, что экспериментальные данные хорошо согласуются с вычисленными.

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

Поступила в редакцию  
3 VII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Сорокин, М. М. Бабкина, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 48, 1964.
2. G. King, Nature, 164, 706, 1949.
3. M. F. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
4. T. R. Paxton, J. Polymer Sci., 1B, 73, 1963.
5. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
6. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
7. М. Ф. Сорокин, И. М. Кочнов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 1, 7.
8. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 14, 115, 1946.
9. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Р. А. Дудакова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 1, 12.

### COMPOSITION OF TERNARY COPOLYMERS AND MONOMER REACTIVITY RATIOS IN THE COPOLYMERIZATION OF BUTYL METHACRYLATE, GLYCYDYL METHANE ACRYLATE AND METHACRYLIC ACID

M. F. Sorokin, M. M. Babkina

#### Summary

The monomer reactivity ratios in the azobisisobutyronitrile-initiated copolymerization of glycidyl methacrylate (GMA) with butyl methacrylate (BMA), GMA with methacrylic acid (MA) and BMA with MA in cyclohexanone solution at 80°, proceeding according to a radical mechanism has been investigated. The most active monomer in the systems investigated is GMA, whereas the least active is MA. The monomer reactivity ratios calculated according to the Fineman and Ross equation have the following values: GMA ( $M_1$ ) — BMA ( $M_2$ );  $r_1 = 0,94$ ;  $r_2 = 0,79$ ; GMA ( $M_1$ ) — MA ( $M_2$ );  $r_1 = 1,18$ ;  $r_2 = 0,85$ ; BMA ( $M_1$ ) — MA ( $M_2$ );  $r_1 = 1,11$ ,  $r_2 = 0,53$ . Utilizing the monomer reactivity ratios the  $Q$  and  $e$  factors were determined according to Alfrey and Price's scheme for GMA ( $Q = 0,8$ ,  $e = 0,32$ ) and MA ( $Q = 0,55$ ,  $e = 0,65$ ), and also the compositions of the ternary copolymers, of BMA, GMA and MA according to Alfrey and Goldfinger's differential equation. The experimental data are in good accord with the calculated results.