

УДК 66.095.26 + 678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ  
МЕТАКРИЛАТОВ \*

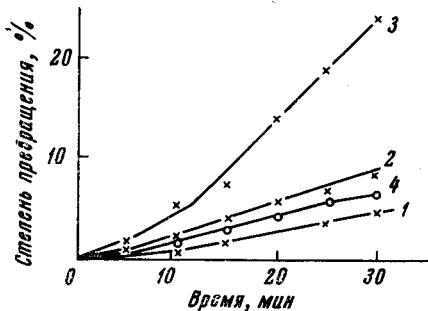
*A. И. Волкова, П. А. Ельцова, М. М. Котон,  
A. B. Михайлова*

Ранее нами [1, 2] было изучено влияние природы различных полярных заместителей, вводимых в алкильную группу непредельных сложных эфиров, на протекание процесса полимеризации. В частности, было показано, что введение  $\text{NO}_2$ -группы в  $\beta$ -положение в молекулу этилметакрилата значительно понижало скорость полимеризации мономера [2]. Представляло интерес изучить процесс полимеризации нитрата этилметакрилата I, в котором  $\text{NO}_3$ -группу в  $\beta$ -положении можно рассматривать как  $\text{NO}_2$ -группу, связанную с атомом углерода метакрилатного радикала через атом кислорода, тогда как в  $\beta$ -нитроэтилметакрилате (II)  $\text{NO}_2$ -группа связана непосредственно с атомом углерода. Полимеризация нитрата этилметакрилата была проведена в блоке, в атмосфере азота, в присутствии перекиси бензоила (0,1 вес.%) в качестве инициатора при 70, 75 и 80°. Как видно из рисунка, введение  $\text{NO}_3$ -группы в  $\beta$ -положение в молекулу этилметакрилата замедляет скорость процесса полимеризации. Вместе с тем скорость полимеризации нитрата этилметакрилата выше скорости полимеризации  $\beta$ -нитроэтилметакрилата. Эти результаты подтверждаются вычисленными значениями энергии активации процесса полимеризации: для I  $E = 29 \text{ ккал/моль}$  и для II  $E = 33 \text{ ккал/моль}$  [2].

С целью более полного изучения влияния природы полярных заместителей в молекуле метакрилатов на способность к полимеризации и сополимеризации нами были определены константы сополимеризации бинарных систем мономеров: цианметилметакрилата (III),  $\beta$ -цианэтилметакрилата (IV) и нитрата этилметакрилата (I) с  $\alpha$ -метилстиролом (V) и со стиролом (VI). Найденные значения констант сополимеризации и вычисленные значения удельной активности ( $Q_1$ ) и полярности ( $e_1$ ) для изученных систем виниловых мономеров приведены в табл. 1.

Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  меньше единицы,  $r$  имеет положительное значение. Следовательно, системы изученных мономеров способны

\* 3-е сообщение из серии «Влияние химического строения непредельных сложных эфиров на способность к полимеризации».



Скорость полимеризации: 1, 2, 3 — нитрата этилметакрилата при 70, 75 и 80° соответственно, 4 — этилметакрилата при 70°

Таблица 1

Константы сополимеризации замещенных этилметакрилатов ( $r_1$ ) с  $\alpha$ -метилстиролом и стиролом ( $r^*$ ) при  $70^\circ$  в присутствии перекиси бензоила

Мономеры	$r_1$	$r_2$	$p$	$M_{1(\text{аз})}$	$r_1 \cdot r_2$	$Q_1$	$e_1$
III—V	$0,36 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,01$	0,728	57,8	0,043	0,69	0,57
IV—V	$0,35 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,02$	0,733	57,7	0,042	0,68	0,58
I—V	$0,26 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$	0,837	54,4	0,018	0,64	0,67
III—VI	$0,36 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,02$	1,16	46,3	0,162	0,75	0,55
IV—VI	$0,32 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,01$	1,23	44,8	0,144	0,72	0,59
VII—V*	$0,46 \pm 0,026$	$0,52 \pm 0,026$	--	--	0,24	0,74	0,40

\* Метилметакрилат (VII), по литературным данным [3].

к образованию азеотропа ( $M_{1(\text{аз})}$ ). Произведение констант значительно меньше единицы, что свидетельствует о склонности мономеров к чередованию звеньев. Приведенные данные показывают, что наиболее упорядоченное чередование звеньев имеет система I—V.

Близкие значения  $r_1$  и  $r_2$ , характеризующие реакционную способность цианметилметакрилата и  $\beta$ -цианэтилметакрилата, показывают, что удлинение цианзамещенного алкильного радикала в метакриловых эфирах не оказывает заметного влияния на реакционную способность к сополимеризации мономера и соответствующего радикала.

### Экспериментальная часть

**Мономеры.** Цианметилметакрилат,  $\beta$ -цианэтилметакрилат и нитрат этилметакрилата были получены обычным путем, взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими спиртами [4—6]. В табл. 2 приведены свойства синтезированных мономеров.

Таблица 2

### Свойства мономеров

Мономер	$T_{\text{кип.}}^\circ\text{C}/\text{мм}$		$d_4^{20}$		$n^{20}D$		$RM_D$	
	найдено	по литературным данным	найдено	по литературным данным	найдено	по литературным данным	найдено	вычислено
Цианметилметакрилат	73/7	95/15	1,058	—	1,4395	1,4395	31,01	30,865
$\beta$ -Цианэтилметакрилат	111/8	95—97/2	1,0593	1,0498	1,4473	1,4454	35,30	35,48
Нитрат этилметакрилат	83—84/1	90—95/3	1,2033	1,2070	1,4300	1,4518	39,21	38,36

Изучение скорости полимеризации нитрата этилметакрилата проводили дилатометрическим методом в условиях, описанных ранее [1]. Полимер нитрата этилметакрилата, полученный в блоке, имел т. размягч.  $52^\circ$ , значительно более низкую, чем у  $\beta$ -нитроэтилметакрилата ( $102^\circ$ ). Величина диэлектрической проницаемости равна 6,3 и практически мало отличается от таковой у  $\beta$ -нитроэтилметакрилата.

Сополимеризацию мономеров проводили в блоке, в запаянных ампулах, при  $70^\circ$ , в присутствии перекиси бензоила (1 вес. % для систем с  $\alpha$ -метилстиролом и 0,2 вес. % со стиролом). Глубина полимеризации не превышала 25 %. Сополимеры очищали многократным переосаждением из ацетонового раствора в метиловый спирт и высушивали в вакууме при  $40^\circ$ . Состав сополимеров рассчитывали по содержанию азота в сополимере.

Константы сополимеризации вычислены по интегральному уравнению Майо и Льюиса [7] и методом Штрайхмана [8].

Удельная активность  $Q_1$  и полярность  $e_1$  рассчитаны по уравнениям Алфрея и Прайса [9] при известных факторах активности  $\alpha$ -метилстирола ( $Q_2 = 0,7$ ;  $e_2 = -1,2$ ) и стирола ( $Q_2 = 1$ ,  $e_2 = -0,8$ ).

## Выходы

1. Введение в молекулу этилметакрилата в  $\beta$ -положение  $\text{NO}_3$ -группы замедляет скорость процесса полимеризации.

2. Определены константы сополимеризации для цианметилметакрилата,  $\beta$ -цианэтилметакрилата и нитрата этилметакрилата с  $\alpha$ -метилстиролом, и для цианметилметакрилата и  $\beta$ -цианэтилметакрилата со стиролом. Показано, что удлинение цианзамещенного алкильного радикала в метакриловых эфирах не оказывает существенного влияния на реакционную способность мономеров в процессе сополимеризации.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17 IX 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Волкова, М. М. Котон, М. Н. Савицкая, Высокомолек. соед., 2, 802, 1960.
2. А. И. Волкова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 3, 480, 1961.
3. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. иностр. лит., 1953.
4. Т. Моргу, J. Amer. Chem. Soc., 66, 372, 1944.
5. А. Я. Якубович, В. В. Разумовский, С. М. Розенштейн, Ж. общ. химии, 28, 2292, 1958.
6. N. S. Marans, R. Zelinski, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5330, 1950.
7. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
8. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
9. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 401, 1947.

## POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF SUBSTITUTED METHACRYLATES

A. I. Volkova, P. A. El'tsova, M. M. Koton, A. V. Mikhailova

### Summary

It have been synthesized cyanmethylmethacrylate,  $\beta$ -cyanethylmethacrylate and nitrate of ethylmethacrylate. Introduction of  $\text{NO}_3$ -group in  $\beta$ -position into ethylmethacrylate molecule is shown to slow down the rate of polymerization. It have been determined copolymerization constants for cyanmethylmethacrylate,  $\beta$ -cyanethylmethacrylate and nitrate of ethylmethacrylate with  $\alpha$ -methylstyrene and  $\beta$ -cyanethylmethacrylate with styrene. Elongation of cyansubstituted radical in methacrylates does not considerably effect reactivity of the monomers in copolymerization.