

УДК 66.095.26:678(744+746):678-13

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ  
В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЙ ЛЬЮИСА**

*A. Ф. Николаев, В. М. Гальперин*

В литературе описана сополимеризация стирола с метакриловой кислотой (МАК) в массе [1] и в растворе [2, 3]. Однако этот процесс в электронодонорных растворителях (основаниях Льюиса) не изучен, хотя в последнее время появились работы [4—8], в которых показано, что реакционная среда оказывает существенное влияние на скорость и относительную активность некоторых мономеров в реакциях радикальной полимеризации и сополимеризации.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования влияния оснований Льюиса на реакционную способность стирола и метакриловой кислоты в реакции гомогенной сополимеризации.

**Обсуждение результатов**

Сополимеризация стирола и метакриловой кислоты в присутствии оснований Льюиса, взятых в определенном отношении к кислоте (в условиях образования комплекса), протекает гомогенно при глубинах превращения менее 20% со скоростью, зависящей как от состава исходной смеси мономеров, так и от природы электронодонорного растворителя.

**Константы сополимеризации стирола ( $r_1$ ) и МАК ( $r_2$ )  
в различных растворителях,  $r_1 \cdot r_2$ ,  $1/r_1$  и факторы активности  
 $Q_2$  и  $e_2$  МАК**

Растворитель	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$Q_2$	$e_2$
Без растворителя	0,22±0,05	0,64±0,08	0,14	4,54	1,48	0,6
Тетрагидрофуран, диоксан	0,3±0,07	0,56±0,05	0,17	3,33	1,15	0,53
Хинолин	0,37±0,06	0,51±0,04	0,19	2,7	0,96	0,49
Пиридин	0,45±0,04	0,47±0,03	0,21	2,22	0,82	0,43
Диметилсульфоксид	0,63±0,07	0,47±0,05	0,30	1,59	0,66	0,3

По экспериментальным данным рассчитаны константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  стирола с МАК в различных растворителях по методу Майо и Льюиса [9], а также значения  $r_1 \cdot r_2$ ,  $1/r_1$  и факторы активности  $Q_2$  и  $e_2$  по методу Алфрея и Прайса (таблица).

Расчетные кривые, выражающие зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси, и полученные из значений  $r_1$  и  $r_2$ , приведены на рис. 1. Они наглядно показывают, что основания Льюиса заметно влияют на относительную активность мономеров в реакции сополимеризации и, следовательно, на состав сополимеров. В ряду растворителей (таблица)

наибольшее влияние оказывают пиридин и диметилсульфоксид: активность МАК в их присутствии резко понижается и сополимеры обеднены метакриловой кислотой по сравнению с сополимерами, приготовленными в отсутствие растворителя.

Изменение значений относительной активности МАК в растворителях по отношению к радикалу стирола  $1/r_1$  (таблица) также показывает, что

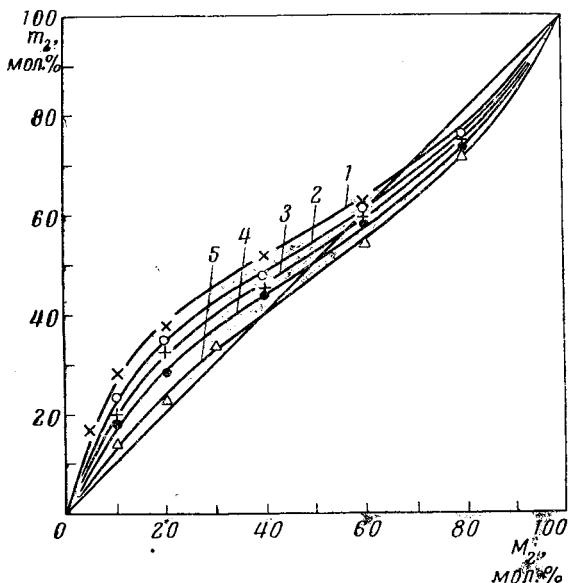


Рис. 1

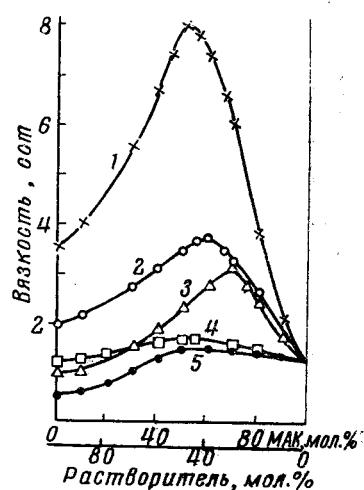


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров:  
1 — без растворителя, 2 — тетрагидрофуран, диоксан, 3 — хинолин, 4 — пиридин, 5 — диметилсульфоксид

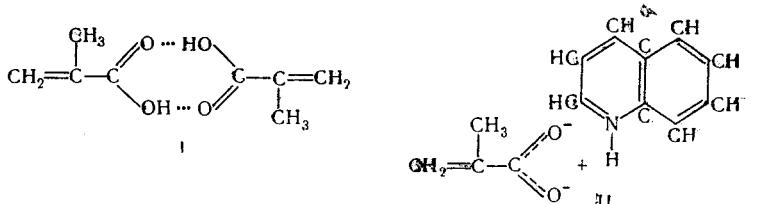
Рис. 2. Зависимость вязкости смесей МАК с электронодонорными растворителями от их состава:

1 — хинолин, 2 — диметилсульфоксид, 3 — пиридин, 4 — диоксан, 5 — тетрагидрофуран

в их присутствии реакционноспособность МАК при сополимеризации заметно понижается.

Логично было предположить, что подобное явление обусловлено образованием комплекса между МАК и растворителем.

Доказательством образования комплекса между МАК и электронодонорными растворителями может служить вязкость их смесей (рис. 2), имеющая наибольшее значение при определенном составе смеси. Положение максимумов указывает на вероятный состав комплексов. Учитывая это, можно предположить, что МАК в присутствии электронодонорных растворителей, например, хинолина, может существовать в двух формах:



причем распределение электронов в формах I и II различно.

Очевидно, что электроположительность двойной связи МАК в форме II будет ниже, чем в форме I.

Таким образом, реакционноспособность МАК при сополимеризации в растворителях будет зависеть от количественного соотношения между формами I и II, которое, в свою очередь, определяется природой растворителя.

Чем больше кислоты занято в форме II, тем ниже будет активность МАК в реакции сополимеризации со стиролом.

Образование комплекса МАК — растворитель существенно влияет на значение факторов активности  $Q_2$  и  $e_2$  (таблица). Уменьшение значения  $Q_2$  обусловлено, вероятно, большей резонансной стабилизацией радикала комплекса МАК — растворитель и, соответственно, его меньшей активностью по отношению к стиролу.

Понижение величины  $e_2$  отражает тот факт, что электроположительность двойной связи комплекса МАК — растворитель ниже, чем МАК, что соответственно снижает электростатическое взаимодействие при сополимеризации стирола с комплексом.

Совместное влияние этих двух факторов, как показано, приводит к заметному снижению реакционноспособности МАК при сополимеризации ее со стиролом в электронодонорных растворителях.

Сополимеризация МАК со стиролом в присутствии электронодонорных растворителей может иметь практическое значение. Варьируя растворители, легко изменить точку азеотропа от 40 до 70 мол. % МАК (рис. 1), чего, как правило, нельзя добиться другими путями. Кроме того, по характеру кривых на рис. 1 можно судить о том, что в присутствии растворителей образуются сополимеры с меньшей полидисперсностью по составу по сравнению с сополимерами, полученными без растворителя, а это может положительно отразиться на физико-механических свойствах сополимеров.

### Экспериментальная часть

Стирол трижды промывали 10%-ным раствором NaOH, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили хлористым кальцием и перегоняли. Для работы отбирали фракцию с т. кип. 31,0° / 10 мм и  $n_D^{20}$  1,5462.

Метакриловая кислота после двукратной перегонки в присутствии сернокислого железа и медного порошка имела т. кип. 45°/5 мм и  $n_D^{20}$  1,4315.

Диметилсульфоксид после сушки углекислым натрием в течение 48 час. и двукратной перегонки имел т. кип. 50,0°/3 мм и  $n_D^{20}$  1,4781.

Пиридин, хинолин, диоксан и тетрагидрофуран выдерживали сутки над KOH и дважды перегоняли. Пиридин, т. кип. 115°,  $n_D^{20}$  1,5101; хинолин, т. кип. 114°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,6268; диоксан, т. кип. 101°,  $n_D^{20}$  1,4224; тетрагидрофуран, т. кип. 65°,  $n_D^{20}$  1,4077.

Сополимеризацию проводили при 40° в присутствии 0,5% динитрила азоизомасляной кислоты.

Во всех опытах при различном исходном мольном соотношении стирол — МАК поддерживали постоянным мольное соотношение МАК — растворитель. В случае пиридина оно составляло 70 : 30, диметилсульфоксида — 60 : 40, а при использовании других растворителей — 50 : 50. Эти соотношения соответствуют составу комплексов, образуемых кислотой с растворителями.

Компоненты загружали в стеклянные ампулы объемом 20 мл, обезгаживали трехкратным замораживанием и оттаиванием (вакуум 10<sup>-3</sup> мм). После запайивания ампулы помещали в термостат, в котором поддерживали заданную температуру с точностью ±0,1°. Сополимеризацию проводили до конверсии 3—5%. Сополимеры очищали трехкратным переосаждением гексаном и сушили при 60° / 10 мм.

Состав сополимера рассчитывали по содержанию карбоксильных групп, определяемых потенциометрическим титрованием растворов сополимеров в диметилформамиде 0,1 н. метапольным раствором NaOH.

Вязкость смесей МАК с растворителями определяли при помощи вискозиметра Уббелоде при 20°.

### Выводы

1. Установлено, что растворители типа оснований Льюиса существенно влияют на константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  стирола и метакриловой кислоты.

2. На основании изменения факторов активности метакриловой кислоты  $Q_2$  и  $e_2$  показано, что влияние растворителей направлено в сторону по-

нижения электроположительности двойной связи метакриловой кислоты и возникновения более стабильного радикала, обладающего пониженной реакционной способностью.

3. Установлено, что метакриловая кислота с тетрагидрофураном, диоксаном, пиридином, хинолином и диметилсульфоксидом образует комплексы, содержащие 30—50 мол. % растворителя.

Государственный научно-исследовательский  
институт  
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию  
24 XII 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. C. Chapin, G. E. Ham, C. L. Mills, J. Polymer Sci., 4, 597, 1949.
2. A. Я. Дринберг, Б. М. Фундылер, А. М. Фрост. Ж. прикл. химии, 38, 1080, 1958.
3. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
4. Z. Izumi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., A1, 705, 1963.
5. Z. Izumi, H. Kinshi, M. Watanabe, H. Uchiyawa, J. Polymer Sci., A3, 2721, 1965.
6. Z. Izumi, H. Kinshi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., A3, 2965, 1965.
7. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 167, 124, 1966.
8. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Развадовский, Докл. АН СССР, 160, 604, 1965.
9. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.

---

## COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH METHACRYLIC ACID IN PRESENCE OF LEWIS'S BASES

*A. F. Nikolaev, V. M. Gal'perin*

### Summary

At study of copolymerization of styrene with methacrylic acid (MAA) in electronodonor solvents (Lewis's bases) at 40°C in presence of bisazobutyrouritrite it has been shown that solvent nature considerably effects copolymerization constants due to complexing of MAA with the solvents that changes its reactivity.  $Q$  and  $e$  constants calculated for the cases of electronodonor solvents show that relative activity and electropositivity of MAA decrease.