

УДК 66.095.26.678. (743+744) : 678-13

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АКТИВНОСТЕЙ МОНОМЕРОВ  
ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА С АКРИЛОВОЙ  
И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ \***

*А. Г. Кронман, И. В. Пасманик, Б. И. Федосеев,  
В. А. Каргин*

Сополимеризация с карбоксилсодержащими мономерами, в частности, акриловой и метакриловой кислотами, приобретает в последнее время все больший интерес для модификации полимерных материалов, так как позволяет повысить теплостойкость, гидрофильность, накрашиваемость адгезионные, термореактивные, ионообменные и другие свойства [1—6]. Однако до сих пор крайне мало внимания уделялось использованию этого метода для модификации такого широко распространенного полимера, как поливинилхлорид. Опубликовано весьма незначительное число работ, посвященных сополимеризации акриловой [7—9] и метакриловой [10] кислот с винилхлоридом или прививке их к поливинилхлориду [11]. В связи с этим представляет интерес более подробное изучение процесса сополимеризации винилхлорида (ВХ) с указанными мономерами и свойств получаемых сополимеров. Данная работа посвящена определению констант сополимеризации акриловой (АК) и метакриловой кислот (МАК) с ВХ, так как подобные сведения в литературе отсутствуют.

**Экспериментальная часть**

В работе использованы свежеперегнанные мономеры и растворители, физико-химические константы которых соответствовали литературным данным. Сополимеризацию ВХ с АК или МАК проводили в ампулах в смеси ацетона с метанолом (1:1) при 60°. В качестве инициатора использовали перекристаллизованную перекись бензоила (1,0% от суммарного веса мономеров). Соотношение мономерной смеси и растворителя составляло 1:1 по весу. Воздух из ампул удаляли вытеснением парами ВХ при выкипании небольшого избытка последнего до заданного веса. Процесс сополимеризации прекращали быстрым замораживанием ампул при —80° в смеси ацетона с твердой углекислотой. Сополимеры ВХ с МАК выделяли из раствора осаждением десятикратным объемом ледяной уксусной кислоты, содержащей небольшое количество гидрохинона. Для осаждения сополимеров ВХ с АК использовали гептан. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию хлора, определенного пирогенетическим методом [12].

**Обсуждение результатов**

Наиболее часто для определения констант сополимеризации применяются графические методы Майо и Льюиса [13] или Файнемана и Росса (14), основывающиеся на приближенном уравнении:  $m_1 / m_2 = M_1 / M_2 \times (r_1 M_1 + M_2) / (r_2 M_2 + M_1)$ , которое справедливо при конверсии мономеров не более 7% [15], когда состав мономерной смеси практически не изменяется. Однако в случае резкого различия активностей мономеров состав мономерной смеси заметно изменяется уже при значительно меньших глу-

\* 1-е сообщение из серии «Сополимеризация винилхлорида с акриловой и метакриловой кислотами».

бинах превращения, что вносит большие ошибки в определяемые величины констант сополимеризации.

Как следует из табл. 1, при сополимеризации ВХ с АК и МАК происходит значительное обогащение сополимера вторым компонентом и заметное изменение состава мономерной смеси наблюдается уже при конверсии более 2%.

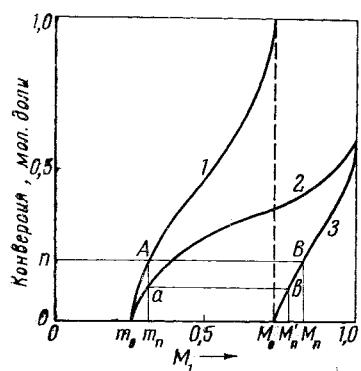


Рис. 1. Зависимость состава сополимера и смеси мономеров от глубины конверсии при  $r_1 \ll 1$ ,  $r_2 \gg 1$  и исходной концентрации менее активного компонента ( $M_1$ ), равной  $M_0$ .

Состав сополимера: 1 — интегральный; 2 — дифференциальный; 3 — состав смеси мономеров

тров по приведенной выше формуле. В то же время дифференциальному «составу сополимера, содержащему  $m_n$  компонента  $M_1$  (точка  $a$ ), соответствует содержание  $M_n'$  последнего в мономерной смеси, промежуточное

С целью уменьшения ошибки, связанной с быстрым исчерпанием второго компонента, при определении констант по методу Файнемана и Росса в расчетах вместо исходных были использованы усредненные значения состава мономерной смеси. Сущность этого приема иллюстрирует рис. 1, на котором приведены зависимости интегрального составов сополимера и состава мономерной смеси от глубины конверсии для пары мономеров, резко отличающихся по активности ( $r_1 \ll 1$ ,  $r_2 \gg 1$ ).

На рис. 1 исходной мономерной смеси с концентрацией менее активного мономера ( $M_1$ ), равной  $M_0$ , соответствует начальный дифференциальный состав сополимера с содержанием этого компонента  $m_0$ . При глубине конверсии  $n$  экспериментальное определение состава сополимера дает его интегральное значение в точке  $A$  ( $M_1 = m_n$ ), отличающееся от начального дифференциального, необходимого для расчета.

Таблица 1

Сополимеризация ВХ с АК и МАК

Концентрация кислоты в исходной смеси мономеров	Выход сополимера		Содержание хлора в полимере, вес. %	Содержание мономерных единиц кислоты в сополимере		Концентрация кислоты в конечной смеси мономера		
	вес. %	мол. доли		вес.	мол. доли		вес. %	мол. доли

Сополимеры винилхлорида с акриловой кислотой

5,72	0,05	2,40	0,0228	38,35	32,4	0,294	5,07	0,0443	0,0471
18,0	0,16	5,05	0,0462	21,65	61,7	0,584	15,70	0,1395	0,1498
18,0	0,16	2,47	0,0226	22,00	60,5	0,572	16,95	0,1505	0,1552
27,7	0,25	6,30	0,0583	14,20	74,5	0,718	24,60	0,2210	0,2355
27,7	0,25	3,10	0,0185	16,50	70,4	0,675	26,30	0,2420	0,2460
27,7	0,25	6,80	0,0648	15,60	72,5	0,697	24,40	0,2190	0,2350
43,4	0,40	6,77	0,0645	8,95	83,94	0,820	40,45	0,3710	0,3855
43,4	0,40	4,44	0,0411	8,94	83,93	0,820	41,50	0,3820	0,3910

Сополимеры винилхлорида с метакриловой кислотой

5,92	0,0438	4,3	0,0370	29,20	48,4	0,406	4,01	0,0295	0,0366
5,92	0,0438	3,2	0,0283	28,70	49,5	0,415	4,47	0,0330	0,0384
19,72	0,1514	5,7	0,0463	8,52	85,0	0,805	15,77	0,1197	0,1356
37,1	0,39	7,07	0,0582	4,28	92,46	0,899	32,90	0,2630	0,2810
52,9	0,45	8,85	0,0846	2,20	96,12	0,9473	48,75	0,4040	0,4270
57,9	0,50	7,10	0,0617	1,82	96,80	0,9565	54,90	0,4700	0,4850
67,4	0,60	16,70	0,1494	1,31	97,69	0,9685	61,32	0,5353	0,5676
80,5	0,75	38,56	0,3613	0,81	98,57	0,9804	69,16	0,3803	0,6848

между начальным ( $M_0$ ) и конечным ( $M_n$ ) значением концентрации мономера  $M_1$  и близкое к среднему арифметическому из них.

Как следует из табл. 2, разность  $(M_n' - \frac{M_0 + M_n}{2})$  почти в десять раз меньше разности  $(M_n' - M_0)$ , что указывает на целесообразность исполь-

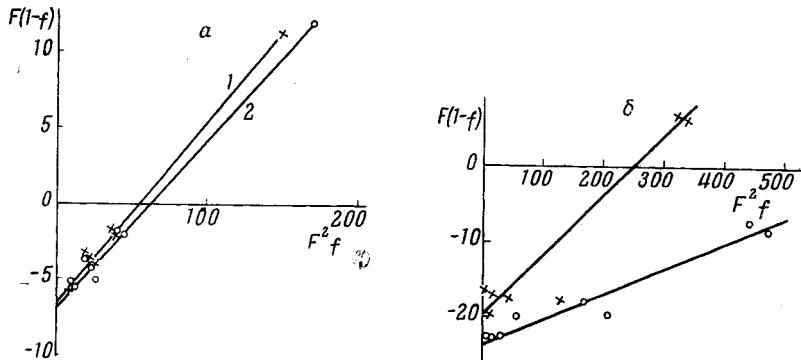


Рис. 2. График, построенный по методу Файнемана и Росса для определения констант сополимеризации ВХ с АК (а) и МАК (б)

1 — рассчитано по исходным концентрациям мономеров; 2 — рассчитано по усредненным концентрациям мономеров

зования при расчетах по методу Файнемана и Росса усредненного значения состава мономерной смеси при глубине превращения до 20—30%.

Графики, построенные по методу Файнемана и Росса для определения констант сополимеризации ВХ с АК и МАК, приведены на рис. 2, а и б. Значения констант для пары ВХ — АК равны  $r_1 = 0,107$  и  $r_2 = 6,8$ ; для

Таблица 2

Изменение конечного ( $M_n$ ) усредненного  $\left(\frac{M_0 + M_n}{2}\right)$  и истинного ( $M'_n$ )  
состава мономерной смеси, соответствующего дифференциальному составу  
сополимера ( $m_n$ ), в зависимости от глубины конверсии ( $K$ ) при сополимеризации ВХ с АК и МАК

$K$ , мол. %	$M_n^*$	$\frac{M_0 + M_n}{2}$	$M'_n$	$\frac{M'_n - M_0}{M_0 + M_n}$	$\frac{M'_n - M_n}{M_0 + M_n}$	$K$ , мол. %	$M_n^*$	$\frac{M_0 + M_n}{2}$	$M'_n$	$\frac{M'_n - M_0}{M_0 + M_n}$	$\frac{M'_n - M_n}{M_0 + M_n}$
Сополимеризация ВХ с АК ( $M_0 = 0,75$ )											
10,3	0,8	0,775	0,772	0,022	0,003	7,4	0,8	0,775	0,776	0,016	0,001
20,3	0,85	0,800	0,805	0,055	0,005	14,1	0,85	0,800	0,802	0,052	0,002
29,3	0,9	0,825	0,833	0,080	0,008	20,4	0,9	0,825	0,830	0,080	0,005
39,5	0,95	0,850	0,862	0,112	0,012	26,9	0,95	0,850	0,865	0,115	0,015
53,0	0,99	0,870	0,903	0,153	0,033	34,2	0,99	0,870	0,910	0,160	0,040

\* Концентрация АК или МАК в конечной смеси мономеров.

пары ВХ — МАК  $r_1 = 0,034$  и  $r_2 = 23,8$  (без использования приема усреднения состава мономерной смеси эти величины равны соответственно  $r_1 = 0,11$ ,  $r_2 = 6,7$  и  $r_1 = 0,08$ ,  $r_2 = 20,0$ ). Произведения констант сополимеризации  $r_1 \cdot r_2 = 0,8092$  для МАК и  $r_1 \cdot r_2 = 0,7276$  для АК близки к единице, что указывает на незначительную склонность к чередованию различных мономерных единиц и статистический характер процесса сополимеризации. Расчет распределения структур с количеством мономерных единиц в элементарных звеньях от 1 до 30, произведенный по описанным ранее

Таблица 3

Распределение мономерных звеньев в сополимерах BX ( $M_1$ ) с АК и МАК

$M_2$ , МОЛ. %	Вероятность образования структур				Доля структур с различным количеством ( $n$ ) мономерных единиц в звене													
					BX						Второй мономер							
	$f_{M_1 M_1}$	$f_{M_1 M_2}$	$f_{M_2 M_1}$	$f_{M_2 M_2}$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 10$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 10$	$n = 20$	$n = 30$
Сополимеры BX с АК																		
1	0,8364	0,0790	0,0790	0,0007	0,0068	0,0125	0,0172	0,0210	0,0240	0,0308	0,0783	0,0014	—	—	—	—	—	
5	0,4629	0,2278	0,2278	0,0815	0,0751	0,1007	0,0996	0,0905	0,0758	0,0205	0,1677	0,0884	0,0349	0,0123	0,0040	—	—	
8	0,3226	0,2623	0,2623	0,1528	0,1176	0,1297	0,1074	0,0790	0,0544	0,0056	0,1658	0,1220	0,0674	0,0331	0,0152	0,0002	—	—
16	0,1463	0,2606	0,2606	0,3325	0,1669	0,1550	0,1079	0,0668	0,0398	0,0002	0,1145	0,1283	0,1078	0,0806	0,0565	0,0062	—	—
25	0,0704	0,2192	0,2192	0,4912	0,1659	0,0806	0,0294	0,0095	0,0029	—	0,0676	0,0935	0,0970	0,0894	0,0773	0,0244	0,0012	—
50	0,0122	0,1134	0,1134	0,7610	0,1023	0,0199	0,0029	0,0004	—	—	0,0148	0,0256	0,0334	0,0388	0,0842	0,0422	0,0210	0,0079
75	0,0016	0,0452	0,0452	0,9080	0,0436	0,0030	0,0002	—	—	—	0,0022	0,0041	0,0058	0,0074	0,0111	0,0138	0,0171	0,0158
Сополимеры BX с МАК																		
1	0,6004	0,1784	0,1784	0,0423	0,0419	0,0639	0,0729	0,0749	0,0722	0,0393	0,1439	0,0557	0,0162	0,0042	0,010	—	—	
2	0,4015	0,2408	0,2408	0,1159	0,0723	0,1148	0,1984	0,0911	0,0718	0,0149	0,1621	0,1061	0,0519	0,0226	0,0092	0,0001	—	—
8	0,0878	0,2240	0,2240	0,4612	0,1609	0,0903	0,0383	0,0144	0,0051	—	0,0729	0,0939	0,0995	0,0895	0,0755	0,0211	0,0005	—
16	0,0266	0,1490	0,1490	0,6754	0,1255	0,0333	0,0387	0,0018	0,0003	—	0,0269	0,0441	0,0542	0,0592	0,0607	0,0448	0,0122	0,0025
25	0,0101	0,0995	0,0995	0,7909	0,0013	0,0163	0,0223	0,0003	—	—	0,0110	0,0194	0,0255	0,0299	0,0329	0,0346	0,0191	0,0065
50	0,0014	0,0387	0,0387	0,9312	0,0314	0,0026	0,0001	—	—	—	0,0016	0,0030	0,0043	0,0055	0,0066	0,0108	0,0143	0,0142
75	0,0002	0,0136	0,0136	0,9726	0,0134	0,0004	—	—	—	—	0,0002	0,0004	0,0005	0,0007	0,0009	0,0017	0,0028	0,0037

уравнениям [16], подтверждает значительную неоднородность строения макромолекул сополимеров при различных исходных составах смесей мономеров (табл. 3).

С использованием полученных значений констант сополимеризации были вычислены зависимости дифференциального состава сополимера от состава мономерной смеси для обеих пар мономеров. Как видно из рис. 3, экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретические кривые. Из полученных данных следует, что АК и МАК являются значительно более активными мономерами, чем ВХ, что обуславливает значительное обогаще-

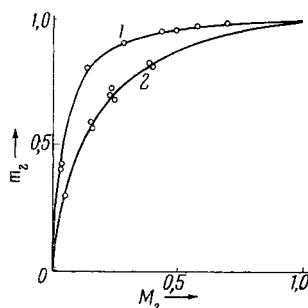


Рис. 3. Зависимость дифференциального состава сополимера от состава смеси мономеров при сополимеризации ВХ с МАК (1) и с АК (2)

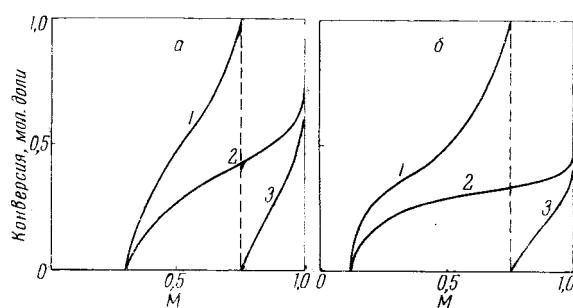


Рис. 4. Зависимость интегрального и дифференциального состава сополимера и состава смеси мономеров от глубины конверсии при сополимеризации ВХ:

*a* — с АК исходное мольное соотношение мономеров 0,75 : 0,25; *б* — с МАК (исходное мольное соотношение мономеров 0,762 : 0,238). Состав сополимера: 1 — интегральный; 2 — дифференциальный; 3 — состав смеси мономеров

ние ими сополимера по сравнению с исходным составом мономера и отсутствие азеотропных смесей. Это приводит к быстрому исчерпанию активного сомономера и образованию гомополимера ВХ при глубоких степенях конверсии. Зависимость интегрального и дифференциального составов сополимера и состава мономерных смесей от глубины превращения были вычислены по полному интегральному уравнению [17, 18].

Таблица 4

Факторы удельной активности и полярности АК и МАК

Мономер	<i>e</i>	<i>Q</i>	Ссылка	Мономер	<i>e</i>	<i>Q</i>	Ссылка
АК	0,77	1,15	[19]	МАК	0,63	1,6	[21]
АК	1,17	0,45	[20]	МАК	0,65	0,55	[5]
АК	0,77	0,46	Эта работа	МАК	0,66	1,42	Эта работа
МАК	0,65	2,34	[19]				

Из кривых, приведенных на рис. 4, *а* и *б*, видно, что полное исчерпание активного мономера или «предел сополимеризации» [16] для АК ( $M_0 = 0,25$  мол. долей) наблюдается при конверсии 60%, а для МАК ( $M_0 = 0,25$  мол. долей) — около 45%. При более глубоких, чем указанные, степенях превращения образуется гомополимер ВХ.

Из полученных значений  $r_1$  и  $r_2$  для АК и МАК были вычислены по схеме Алфрея и Прайса [15] факторы *e* и *Q*, характеризующие полярность и удельную активность мономеров. В табл. 4 приводится сопоставление этих величин с аналогичными значениями, определенными в других работах.

Для АК и МАК полученные значения фактора полярности хорошо совпадают со средними значениями, вычисленными Янгом [19], тогда как удельные активности *Q* отличаются меньшими величинами. Сравнение

значений фактора полярности и удельной активности показывает, что АК является несколько менее активным мономером, чем МАК. Аналогичный вывод следует из данных по сопоставлению активности метиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот [22].

Известно, что замена водорода в  $\alpha$ -положении на алкильную группу у акриловых эфиров приводит к повышению активности мономеров [23, 24]. Сравнение факторов  $e$  и  $Q$  мономеров акрилового и метакрилового ряда (табл. 5) показывает, что при замещении атома водорода в карбоксильной

Таблица 5

Сравнение факторов удельной активности и полярности мономеров акрилового и метакрилового ряда

Акриловый ряд				Метакриловый ряд			
моно- мер	$e$	$Q$	ссылка	моно- мер	$e$	$Q$	ссылка
АК	0,77	0,46	Эта работа	МАК	0,66	1,42	Эта работа
МА *	0,60	0,42	[19]	ММА *	0,40	0,74	[19]
ЭА **	0,22	0,52	[19]	ЭМА **	0,17	0,56	[19]

\* Метиловые эфиры АК и МАК. \*\* Этиловые эфиры АК и МАК.

группе алкильным радикалом наблюдается тенденция к понижению полярности и удельной активности, причем с увеличением длины углеродной цепи алкильного остатка это понижение проявляется более сильно.

### Выводы

1. Исследован процесс сополимеризации винилхлорида с акриловой и метакриловой кислотами.
2. Предложен способ усреднения состава мономерной смеси, позволяющий использовать графические методы Майо и Льюиса и Файнемана и Росса для определения констант сополимеризации, резко отличающихся по активности мономеров при глубине превращения до 20—30 %.
3. Определены константы сополимеризации винилхлорида с акриловой и метакриловой кислотами, а также величины  $Q$  (удельная активность) и  $e$  (фактор полярности) указанных сомономеров.
4. Установлено, что оба исследованных сомономера значительно более реакционноспособны, чем винилхлорид, причем метакриловая кислота несколько активнее акриловой.
5. Показано, что в ряду сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот наблюдается тенденция к уменьшению полярности и удельной активности с увеличением длины углеродной цепи алкильного радикала.

Научно-исследовательский институт  
хлорорганических продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию  
2 I 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 975524, 1961; РЖХим 23П495, 1962.
2. Япон. пат. 5137, 1959; РЖХим 5Т172, 1963.
3. Авт. свид. СССР 149219, 1962; РЖХим 8Т537, 1963.
4. Япон. пат. 13244, 1963; РЖХим 23С385П, 1965.
5. М. Ф. Сорокин, М. М. Бабкина, Высокомолек. соед., 7, 737, 1965.
6. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, Пласт. массы, 1966, № 2, 42.
7. Пат. США 2 041 502, 1936; Chem. Abstrs, 30, 4594, 1936.
8. P. L. Sbrolli, L. Lucchetto, Materie Plast., 25, 1069, 1959.
9. D. E. Ley, W. F. Fowler, J. Polymer Sci., A2, 1863, 1964.
10. Пат. США 2 914 510, 1959; РЖХим 21П102, 1961.

11. Z. Mankowski, A. Ulincka, Polymery, 8, 277, 1963.
  12. A. Tribot, R. Simon, Chim. analyt., 32, 31, 1950; Химия и химич. технология, 1951, № 1, 425.
  13. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
  14. M. Fineeman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
  15. Т. Альфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
  16. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
  17. А. Режабек, В. Свобода, З. Маняsek, Ж. физ. химии, 32, 1684, 1958.
  18. V. E. Meuer, G. G. Lowry, J. Polymer Sci., A3, 2843, 1965.
  19. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
  20. G. Smets, W. V. Humberg, J. Polymer Sci., A1, 1227, 1963.
  21. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
  22. K. Akira, S. Mikiko, A. Katsuo, K. Masako, M. Machiko, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 758, 1966.
  23. K. Chikinishi, T. Tsuruta, Makromolek. Chem., 73, 231, 1964.
  24. T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, J. Polymer Sci., A2, 2901, 1964.
- 

## RELATIVE REACTIVITIES AT COPOLYMERIZATION OF VINYLCHLORIDE WITH ACRYLIC AND METHACRYLIC ACIDS

*A. G. Kronman, I. V. Pasmanik, B. I. Fedoseev, V. A. Kargin*

### Summary

Relative reactivities at copolymerization of vinylchloride with acrylic and methacrylic acids and  $Q$  and  $e$  values have been determined. Methacrylic acid is somewhat more reactive than acrylic but both much more reactive than vinylchloride.