

УДК 66.095.26 : 678.744

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
МЕТИЛАКРИЛАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ  
В ВОДНОЙ ФАЗЕ С ПОМОЩЬЮ ИНТЕРФЕРОМЕТРА

*И. С. Аветисян, В. И. Елисеева, О. Г. Ларионов*

В ряде случаев сведения о структуре сополимера (о распределении в цепях мономерных звеньев) служат важной характеристикой свойств сополимера и получаемых из него изделий. Эти сведения могут быть получены из значений констант сополимеризации исследуемых мономеров [1]. В тех случаях, когда прямое определение функциональных групп в сополимере затруднено, прибегают к физико-химическим методам, например к ИК-спектроскопии [2].

В данной работе для определения относительных активностей метилакрилата (МА) и винилацетата (ВА) при их сополимеризации в эмульсии и для характеристики структуры образующегося сополимера было впервые использовано определение состава мономерной смеси с помощью интерферометрического метода анализа. Этот метод был выбран как наиболее точный дифференциальный метод, позволяющий проследить небольшие изменения в составе мономерной смеси при протекании реакции сополимеризации.

Сополимеризацию проводили в эмульсии при 60° и соотношении углеводородной и водной фаз 1 : 1. В качестве эмульгатора был взят МК (смесь натриевых солей сульфированных кислот жирного ряда с числом углеродных атомов 12—15) из расчета 1% на мономер; инициатором служил персульфат калия в количестве 0,1%, считая на мономер. В работе применяли свежеперегнаные мономеры, имеющие следующие характеристики: МА — т. кип. 80,5°;  $n_D^{20} = 1,3984$ ;  $d = 0,953$ ; ВА — т. кип. 73°;  $n_D^{20} = 1,3958$ ;  $d = 0,932$ .

Опыты проводили следующим образом. Ампулы с навесками мономеров и водного раствора эмульгатора с инициатором запаивали и помещали в термостатируемых сосудах на вибростенд с частотой колебаний 40 гц и вертикальной амплитудой 5 мм, где осуществлялось интенсивное перемешивание их содержимого. После проведения реакции до небольших степеней превращения (~5%) ампулы помещали в сосуд со льдом для прекращения реакции, затем центрифугированием отделяли углеводородную часть от водной. В одну из ампул инициатор не добавляли, и в дальнейшем она служила в качестве раствора сравнения. В углеводородной части остальных ампул определяли количество непрореагировавших мономеров с помощью интерферометра ИТР-1 с кюветой 20 мм и градуировочных кривых. Градуировочные кривые  $c = f(N)$  представляли собой изменение показателя преломления мономерной смеси ( $N$  — число делений барабана интерферометра) с изменением ее состава ( $c$  — весовая доля МА в мономерной смеси). Зная количество образовавшегося в результате

реакции полимера  $P$  (по высушиванию водной части раствора до постоянного веса при  $60^\circ$ ) и количество мономеров до и после реакции, можно было определить их количество, вошедшее в полимер. Баланс реакции можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} c_1 M &= a + (M - P)(c_1 + \Delta c_1); \\ c_2 M &= b + (M - P)(c_2 + \Delta c_2), \end{aligned}$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — весовые доли компонентов 1 и 2 в исходной смеси;  $M$  — суммарное количество мономеров, г;  $P$  — вес полимера, г;  $\Delta c$  — изменение концентрации каждого компонента в реакции;  $a$  и  $b$  — количество компонен-

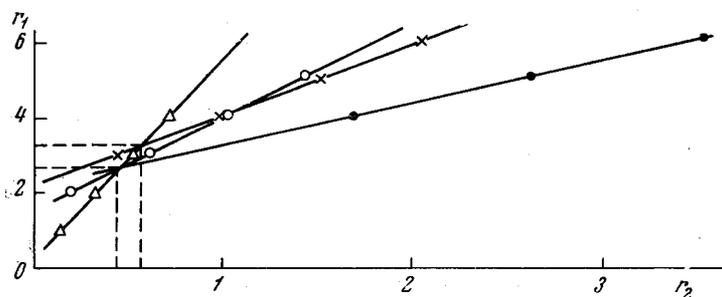


Рис. 1. Определение констант сополимеризации МА с ВА графическим методом

тов 1 и 2 в сополимере, г. При упрощении получаем  $a = M\Delta c_1 + P_{\text{конечн}}$ . Величина  $b$  может быть найдена как разность ( $b = P - a$ ). Были проведены опыты, которые позволили судить о точности определения состава мономерной смеси интерферометрическим методом. В этих опытах в обе половины кюветы интерферометра помещали одну и ту же исходную мономерную смесь, отделенную от соответствующей водной части. Количество смеси в одной части кюветы было точно известно. Добавлением в эту часть определенных количеств ВА изменяли состав смеси (это изменение соответствовало обогащению исходной мономерной смеси менее активным компонентом ВА [3], происходящему в процессе сополимеризации). При этом была получена калибровочная кривая — изменение разности показателя преломления по сравнению с исходной смесью при изменении в ней весовой доли МА. К другой части той же исходной мономерной смеси добавляли известные количества ВА, полученные растворы встряхивали с водным раствором эмульгатора (взятым в соотношении 1 : 1), и концентрацию углеродородной части этих смесей, как неизвестных, определяли интерферометрически по калибровочной кривой, полученной как указано выше. Результаты этих измерений, полученных для разных исходных соотношений мономеров, приведены в табл. 1.

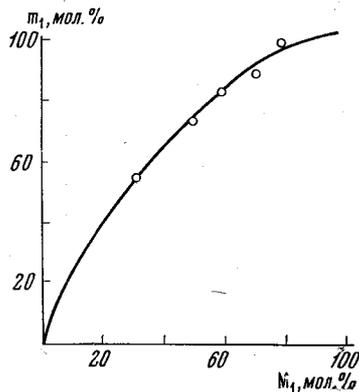


Рис. 2. Зависимость состава сополимера МА с ВА от состава исходной мономерной смеси

$M_1$  — содержание МА в исходной смеси мономеров;  $m_1$  — содержание МА в сополимере

Как видно из табл. 1, точность определения концентрации составляет  $>1\%$ , увеличиваясь до  $0,1\%$  и выше при больших количествах МА в исходной смеси.

В табл. 2 приведены данные, полученные при сополимеризации МА с ВА в описанных выше условиях для нескольких исходных соотношений

мономеров. По этим данным графическим методом (рис. 1) с использованием дифференциального уравнения Майо и Льюиса [4] были рассчитаны константы сополимеризации ( $r$ ), которые оказались равными для МА и ВА соответственно  $r_1 = 3 \pm 0,3$  и  $r_2 = 0,5 \pm 0,06$ . На рис. 2 приведена экспериментальная кривая сополимеризации.

Таблица 1  
Точность определения состава мономерной смеси  
интерферометрическим методом

Примерное соотношение МА:ВА	Весовая доля МА		Точность определения вес. доли, %
	рассчитанная	найденная	
0,8:0,2	0,8067	0,8060	0,09
	0,7918	0,7920	0,02
	0,7868	0,7860	0,10
	0,7838	0,7844	0,14
0,2:0,8	0,2035	0,2028	0,34
	0,2024	0,2008	0,79

Таблица 2

Сополимеризация МА с ВА

Исходное мольное соотношение МА : ВА	Вес мономеров, г	Глубина конверсии, %	$\Delta c_1$	Количество в сополимере		Вес полимера ( $p$ ), г	Содержание МА в сополимере, %
				МА (а)	ВА (б)		
0,8046:0,1954	5,7679	2,76	0,0050	0,1560	0,0031	0,1591	98,05
	5,7592	2,78	0,0045	0,1539	0,0060	0,1599	96,24
0,7068:0,2932	7,5638	2,69	0,0048	0,1794	0,0245	0,2039	87,9
	7,6059	4,83	0,0071	0,3115	0,0565	0,3680	84,6
0,6046:0,3954	7,5738	5,84	0,0105	0,3877	0,0549	0,4426	87,6
	10,5901	3,25	0,0105	0,3160	0,0288	0,3448	91,6
0,5067:0,4933	7,5504	3,44	0,0068	0,2075	0,0529	0,2604	79,6
	7,4923	5,33	0,0112	0,3210	0,0785	0,3995	80,3
0,3184:0,6816	7,5054	5,63	0,0084	0,3157	0,1073	0,4230	74,6
	7,5244	2,26	0,0047	0,1708	0,0494	0,1702	70,9
0,3184:0,6816	7,4356	3,21	0,0072	0,1729	0,0661	0,2390	72,4
	7,5107	3,20	0,0076	0,1771	0,0634	0,2405	73,6
0,3184:0,6816	7,5623	3,31	0,0067	0,1760	0,0746	0,2506	70,2
	5,2698	1,11	0,0026	0,0319	0,0269	0,0584	54,7
	5,0151	1,42	0,0030	0,0375	0,0337	0,0712	52,6

Таблица 3

Вероятность образования различных структур в сополимере  
МА — ВА (А — В)

Вероятность	Мольная доля А в исходной смеси			
	0,8	0,6	0,4	0,2
$f_{AA}$	0,8496	0,6586	0,4209	0,1593
$f_{BB}$	0,00703	0,04878	0,1582	0,4237
$f_{AB} - f_{BA}$	0,07081	0,1463	0,2088	0,2119

В табл. 3 и 4 приведен расчет внутримолекулярного распределения звеньев отдельных компонентов в сополимерах по методу Медведева с сотрудниками [1] для различных соотношений компонентов в исходных смесях мономеров на начальных стадиях превращения и построены соответствующие графики (рис. 3, а и б). Как видно из табл. 3, для исходной смеси, содержащей большое количество МА (МА : ВА = 8 : 2), вероятность об-

разования макромолекул, состоящих из большого числа мономерных единиц МА ( $f_{AA}$ ), приблизительно в 120 раз больше, чем вероятность образования участков из мономерных единиц ВА ( $f_{BB}$ ). Сополимер, полученный из мономерной смеси соотношения МА : ВА = 8 : 2 и обнаруживший наилучшие эксплуатационные свойства [5], содержит в основном длинные участки МА, связанные 1–2 звеньями ВА, причем доля последних очень мала

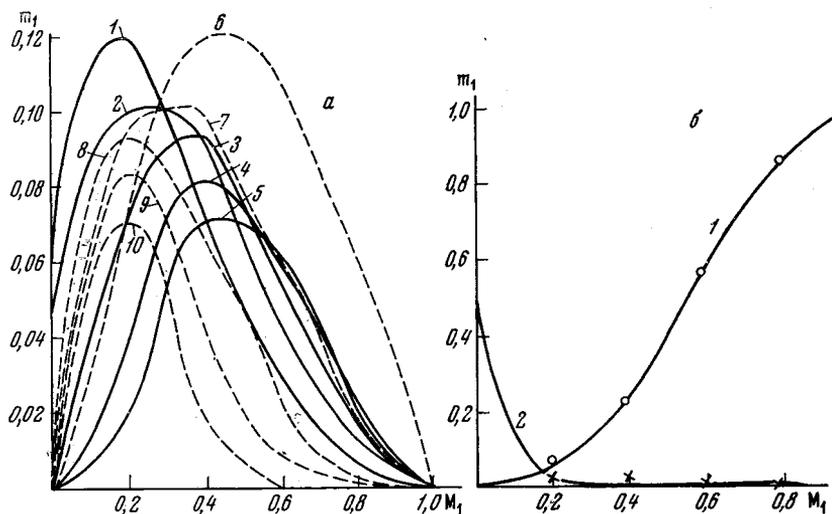


Рис. 3. Внутримолекулярное распределение звеньев  $MA_n$  и  $VA_n$  в сополимере в зависимости от исходного соотношения мономеров ( $n$  — число молекул мономера, образовавших звено):

$a$  — общее распределение:  $M_1$  — мольная доля МА в исходной смеси мономеров;  $m_1$  — мольная доля звеньев  $MA_n$  и  $VA_n$  в сополимере; 1 —  $MA_1$ , 2 —  $MA_2$ , 3 —  $MA_3$ , 4 —  $MA_4$ , 5 —  $MA_5$ , 6 —  $VA_1$ , 7 —  $VA_2$ , 8 —  $VA_3$ , 9 —  $VA_4$ , 10 —  $VA_5$ ;  $b$  — относительная доля звеньев с числом мономерных единиц  $> 5$ ; 1 и 2 — мольные доли структур с МА (1) и ВА (2);  $M_1$  — мольная доля МА в исходной смеси мономеров,  $m_1$  — мольная доля структуры в сополимере

и увеличивается лишь для составов с содержанием 60% ВА (табл. 4). С увеличением содержания ВА в исходной смеси вероятность образования макромолекул, состоящих из повторяющихся звеньев ВА, значительно воз-

Таблица 4  
Внутримолекулярное распределение в сополимере МА — ВА (А — В)

Структура	Мольная доля структуры при $A_0$ , равном				Структура	Мольная доля структуры при $A_0$ , равном			
	0,8	0,6	0,4	0,2		0,8	0,6	0,4	0,2
$-A_1$	0,00545	0,02660	0,06924	0,1210	$-B_1$	0,0644	0,1097	0,1188	0,0706
$-A_2$	0,01005	0,04351	0,09253	0,1038	$-B_2$	0,0116	0,0549	0,1024	0,0941
$-A_3$	0,0139	0,05343	0,09274	0,0668	$-B_3$	0,00158	0,0206	0,06622	0,0941
$-A_4$	0,01713	0,05825	0,08264	0,0382	$-B_4$	0,0000	0,0069	0,03806	0,0837
$-A_5$	0,01976	0,0596	0,06902	0,0200	$-B_5$	0,0000	0,0021	0,0205	0,0697
$-A_{>5}$	0,8540	0,5635	0,22540	0,0186	$-B_{>5}$	0,0020	0,0009	0,0224	0,2194
Сумма	0,9204	0,8049	0,6316	0,3684	Сумма	0,0796	0,1951	0,3684	0,6316

растает, однако доля полимерных цепей, содержащих участки длиной более 5 единиц ВА в звене остается малой вплоть до содержания 90% ВА в исходной смеси (рис. 3, б).

## Выводы

1. Показана возможность определения состава сополимера по анализу непрореагировавшей части мономерной смеси с помощью интерферометра.
2. Получены данные о константах сополимеризации метилакрилата с винилацетатом в эмульсии интерферометрическим методом.
3. Произведен расчет функции распределения звеньев метилакрилата и винилацетата в макромолекулах сополимера в зависимости от исходного соотношения мономеров.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступило в редакцию  
22 XII 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **56**, 177, 1947; **21**, 1269, 1947.
2. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Н. В. Десятова, А. Н. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **7**, 1010, 1965.
3. F. R. Mayo, C. Walling, F. M. Lewis, W. J. Hulse, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 4523, 1948; I. Furukawa, T. Tsuruta, N. Jumanoto, H. Fukutami, J. Polymer Sci., **37**, 215, 1959; Сюй Юй-у, С. С. Скороходов, А. А. Ванштейн, Высокомолек. соед., **6**, 1291, 1964.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
5. В. И. Елисеева, И. С. Аветисян, С. С. Дрезельс, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., **8**, 98, 1966.

## DETERMINATION OF COPOLYMERIZATION CONSTANTS OF METHYLACRYLATE WITH VINYLACETATE IN AQUEOUS PHASE BY MEANS OF INTERFEROMETER

*I. S. Avetisyan, V. I. Eliseeva, O. G. Lartnov*

### Summary

At copolymerization of two monomers in aqueous phase on the example of methylacrylate and vinylacetate it has been shown the possibility of determination of the copolymer composition and copolymerization constants on the composition of unreacted monomer mixture by means of interferometer.