

УДК 66.095.26:678-13:678.744

**КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА,  
ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

*М. Ф. Сорокин, М. М. Бабкина*

Метакриловые и акриловые полимеры нашли большое практическое применение благодаря присущим им свойствам: прозрачности, хорошему блеску, высокой свето- и химической стойкости, эластичности, стойкости к маслам, бензину и атмосферным воздействиям.

Закономерности полимеризации таких метакриловых мономеров, как бутилметакрилат (БМА) [1], глицидилметакрилат (ГМА) [2—4] и метакриловая кислота (МАК) [5] изучены достаточно хорошо. В некоторых работах исследована реакция сополимеризации ГМА с БМА [6], БМА с акрилонитрилом и винилацетатом [1]. Что же касается кинетики сополимеризации тройных систем на основе БМА, ГМА и МАК, то в литературе сведений об этом не имеется.

Целью настоящей работы является исследование кинетики сополимеризации БМА, ГМА и МАК по радикальному механизму в растворе в циклогексаноне под действием динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Образующиеся при сополимеризации полимерные соединения содержат одновременно две реакционноспособные группы: глицидиную и карбоксильную, способные взаимодействовать друг с другом при повышенных температурах с образованием самоотверждающихся, необратимых продуктов. Кроме того, такие полимеры легко реагируют с различными ди- и полифункциональными соединениями, что позволяет широко варьировать свойства получаемых полимерных материалов.

**Обсуждение результатов**

Синтез ГМА, условия сополимеризации БМА с ГМА и МАК, а также методы очистки и анализа образующихся полимеров описаны в работе [7].

Предварительными опытами установлено, что максимальная скорость сополимеризации БМА, ГМА и МАК, сохраняющая постоянное значение приблизительно до 25—30%-ного превращения, наблюдается в начальный период реакции, а затем она постепенно уменьшается по мере исчерпывания мономеров. Аналогичный характер кинетических кривых получен при сополимеризации ГМА со стиролом в среде различных растворителей [8].

На рис. 1, *a* показаны кинетические прямые начального (стационарного) периода сополимеризации БМА, ГМА и МАК в растворе в циклогексаноне в различных мольных соотношениях. Для сравнения на графике показаны кинетические прямые полимеризации БМА и ГМА. Кинетическая прямая полимеризации МАК не приводится, так как полиметакриловая кислота не растворяется в циклогексаноне, и реакция протекает в гетерогенной среде.

Как следует из графиков, с увеличением содержания в реакционной смеси мономеров с функциональными группами (ГМА и МАК) скорость сополимеризации возрастает.

Состав образующихся сополимеров остается практически неизменным в ходе реакции, о чем свидетельствует постоянство (в пределах ошибок анализа) кислотных и глицидных чисел сополимера (см. табл. 1).

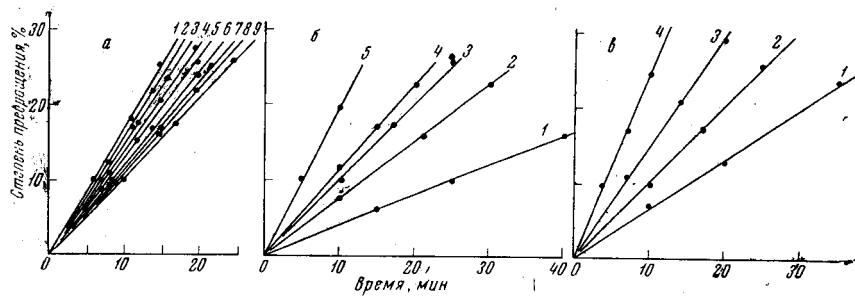


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации БМА, ГМА и МАК в растворе в циклогексаноне:

a — от мольного соотношения мономеров (концентрация мономеров 3,06 моль/л; температура 80°; концентрация ДАК  $6,12 \cdot 10^{-3}$  моль/л) БМА : ГМА : МАК: 1 — 25,0 : 25,0 : 50,0; 2 — 25,0 : 50,0 : 25,0; 3 — 0 : 100 : 0; 4 — 33,3 : 33,3 : 33,4; 5 — 100 : 0 : 0; 6 — 50,0 : 25,0 : 25,0; 7 — 66,6 : 16,7 : 16,7; 8 — 80,0 : 10,0 : 10,0; 9 — 72,7 : 9,1 : 18,2;  
б — от температуры и концентрации мономеров (мольное соотношение БМА : ГМА : МАК = 8 : 1 : 2; концентрация ДАК  $6,12 \cdot 10^{-3}$  моль/л); температура: 1 — 70°; 2, 3, 4 — 80°; 5 — 90°; концентрация мономеров (моль/л): 1, 3, 5 — 3,06; 2 — 4,79; 4 — 4,76;  
в — от концентрации инициатора (мольное соотношение БМА : ГМА : МАК = 8 : 1 : 2; 80°; концентрация мономеров в растворе 3,06 моль/л) ДАК (моль/л): 1 —  $3,03 \cdot 10^{-3}$ ; 2 —  $6,12 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $12,24 \cdot 10^{-3}$ ; 4 —  $24,48 \cdot 10^{-3}$ .

В табл. 2 приведены составы тройных сополимеров, вычисленные по данным химического анализа (кислотным и глицидным числам) в зависимости от состава исходной мономерной смеси. Во всех рассмотренных случаях образующиеся сополимеры обогащены БМА и ГМА по сравнению с составом исходной смеси мономеров. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при сополимеризации БМА, ГМА и МАК в исследуемых условиях БМА и ГМА являются более реакционноспособными мономерами, чем МАК.

Ранее [9] нами была изучена относительная активность БМА, ГМА и МАК при их сополимеризации в следующих бинарных системах: БМА — ГМА, БМА — МАК и ГМА — МАК в условиях, аналогичных синтезу тройных сополимеров. Вычисленные значения констант сополимеризации показали, что во всех рассмотренных случаях ГМА является наиболее активным мономером, МАК — наименее реакционноспособным мономером.

Возрастание скорости сополимеризации БМА, ГМА и МАК с увеличением содержания МАК в исходной смеси мономеров, по-видимому, следует отнести за счет резкого увеличения вязкости растворов образующихся сополимеров. Увеличение вязкости реакционных растворов, очевидно, вызывается структурированием системы вследствие образования МАК межмолекулярных водородных связей. Макрорадикалы при этом теряют подвижность, уменьшается скорость обрыва растущих цепей и скорость сополимеризации возрастает.

Образование межмолекулярных водородных связей подтверждается ИК-спектрами \* реакционных растворов, снятыми в области проявления валентных колебаний ОН- и СН-связей. Полоса поглощения СН-связи лежит в пределах  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ; гидроксильная группа, возмущенная водородной связью, имеет широкую полосу поглощения в интервале  $3600\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$  [10] с максимумом приблизительно при  $3100\text{ cm}^{-1}$ . На рис. 2 представлены ИК-спектры реакционных растворов БМА, ГМА и

\* ИК-спектры сняты и интерпретированы под руководством А. В. Уварова, которому авторы благодарны.

Таблица 1

**Изменение кислотных и глицидных чисел тройных сополимеров  
БМА, ГМА и МАК в зависимости от степени превращения  
мономеров**

(Температура реакции 80°; концентрация мономеров в циклогексаноне  
 $6,12 \cdot 10^{-3}$  моль/л; инициатор — ДАК, 0,2 мол. %)

Исходное соотношение мономеров, мол. %			Степень превращения мономеров, %	Кислотное число сополимера, мг КОН/г	Глицидное число сополимера, %
БМА	ГМА	МАК			
25,0	25,0	50,0	10,0	219,0	12,5
			18,0	218,5	12,0
			25,8	219,5	11,9
			34,0	217,0	12,4
25	50	25	12,3	88,0	21,5
			17,0	88,5	22,0
			21,8	89,75	22,1
33,3	33,3	33,4	11,0	125,0	14,5
			20,0	126,5	14,0
			27,2	126,0	15,0
			9,3	91,0	12,0
50,0	25,0	25,0	16,6	91,5	11,7
			23,6	90,0	11,5
			9,3	59,05	7,0
			16,8	60,00	7,2
66,7	16,7	16,7	25,0	60,50	6,8
			9,6	35,00	4,3
			16,0	36,0	4,5
			21,6	36,5	4,05
80,0	10,0	10,0	10,0	65,2	4,1
			17,2	66,0	4,2
			25,5	66,3	4,0
			32,4	66,0	4,2

Таблица 2

**Зависимость состава тройных сополимеров БМА, ГМА и МАК от состава исходной смеси мономеров**

(Температура реакции 80°; концентрация мономеров в циклогексаноне  $6,12 \cdot 10^{-3}$  моль/л; инициатор — ДАК, 0,2 мол. %; степень превращения мономеров < 20%).

Исходное соотношение мономеров, мол. %			Кислотное число сополимера, мг КОН/г	Глицидное число сополимера, %	Состав сополимера, мол. %		
БМА	ГМА	МАК			БМА	ГМА	МАК
25,0	25,0	50,0	218,00	12,4	29,55	25,95	44,50
25,0	50,0	25,0	89,75	22,1	28,14	51,10	20,75
33,3	33,3	33,4	126,00	15,0	38,0	38,00	28,20
50,0	25,0	25,0	90,0	11,5	52,3	26,90	20,80
66,7	16,7	16,7	61,00	7,3	65,45	17,75	14,80
80,0	10,0	10,0	36,00	4,40	80,13	11,00	8,87
72,7	9,1	18,2	67,80	4,03	74,10	9,65	16,25

МАК в циклогексаноне в зависимости от содержания МАК и температуры, снятые в момент, когда степень превращения мономеров не превышала 20%. Из кривых поглощения следует, что с увеличением содержания МАК в реакционной смеси возрастает интенсивность широкой полосы поглощения гидроксильных групп, связанных водородной связью.

При повышении температуры максимум поглощения смещается в коротковолновую область приблизительно на  $100 \text{ см}^{-1}$  и несколько уменьшается по интенсивности, что свидетельствует о некотором ослаблении энергии водородной связи. Однако интенсивность полосы поглощения

тидроксильной группы, связанный водородной связью, все же остается значительной, что указывает на сохранение большей части межмолекулярных контактов.

Таким образом, вполне вероятно, что именно межмолекулярные водородные связи, образуемые МАК в реакционных растворах, являются причиной быстрого нарастания вязкости растворов и увеличения скорости сополимеризации при содержании больше 25 мол.% МАК в смеси мономеров.

Повышение температуры реакции (рис. 1, б), увеличение концентрации инициатора (рис. 1, в) и мономеров в растворе (рис. 1, б) приводят к увеличению скорости сополимеризации.

Кинетические прямые начального периода сополимеризации были использованы для определения абсолютных значений скоростей реакции, которые находили по тангенсу угла наклона прямых. Полученные значения приведены в табл. 3 и 4, хорошо иллюстрирующих влияние условий сополимеризации на скорость реакции.

Логарифмическая зависимость скорости сополимеризации ( $v_{\text{соп}}$ ) от концентрации инициатора (рис. 3) представляет собой прямую линию с наклоном, равным 0,54. Следовательно, при сополимеризации БМА, ГМА и МАК в растворе в циклогексаноне  $v_{\text{соп}}$  пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Логарифмическая зависимость  $v_{\text{соп}}$  от концентрации мономеров (рис. 4) — также прямая линия с наклоном, равным 1, т. е. при сополимеризации БМА, ГМА и МАК в растворе в циклогексаноне  $v_{\text{соп}}$  пропорциональна концентрации мономеров в первой степени.

Таблица 3

Влияние мольного соотношения мономеров на скорость сополимеризации БМА, ГМА и МАК в растворе в циклогексаноне  
(Концентрация мономеров 3,06 моль/л; концентрация ДАК  $6,12 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 80°)

Соотношение мономеров, мол. %			$v_{\text{соп}} \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$k_{\text{соп}} \cdot 10^3$ , л/моль·сек
БМА	ГМА	МАК		
25,0	25,0	50,0	8,49	3,54
25,0	50,0	25,0	7,86	3,28
0,0	100	0,0	7,45	3,14
33,3	33,3	33,4	6,84	2,86
100,0	0,0	0,0	6,43	2,68
50,0	25,0	25,0	6,04	2,52
36,6	16,7	16,7	5,72	2,39
30,0	10,0	10,0	5,47	2,29
72,7	9,1	18,2	5,16	2,16

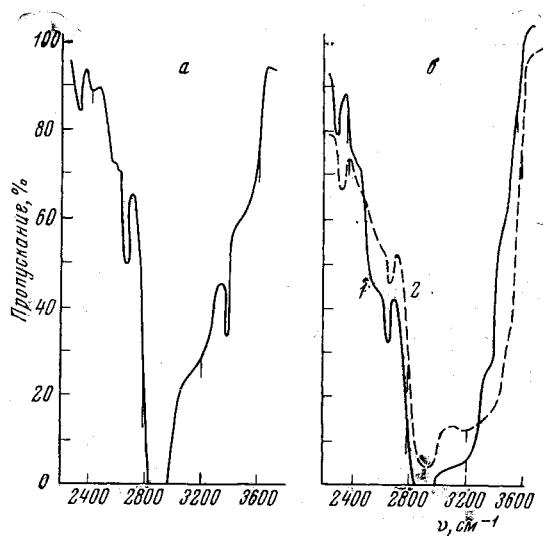


Рис. 2. ИК-спектры реакционных растворов БМА, ГМА и МАК в циклогексаноне. Концентрация мономеров 3,06 моль/л; концентрация ДАК  $6,12 \cdot 10^{-3}$  моль/л; степень превращения 20%; мольное соотношение БМА : ГМА : МАК :  
а — 8 : 1 : 2, температура 20°; б — 1 : 1 : 2, 1 — 20°,  
2 — 80°

Таким образом, зависимость скорости сополимеризации от концентрации инициатора и мономеров можно выразить следующим уравнением:

$$v_{\text{соп}} = k_{\text{соп}} \cdot [I]^{1/2} [\Sigma M], \quad (1)$$

где  $[I]$  — концентрация инициатора, моль/л;  $[\Sigma M]$  — суммарная концентрация мономеров, моль/л;  $k_{\text{соп}}$  — константа скорости сополимеризации.

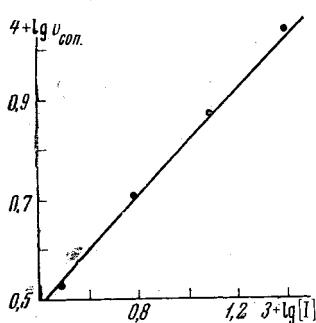


Рис. 3

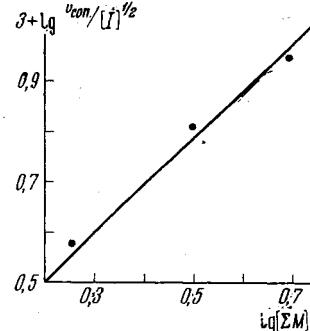


Рис. 4

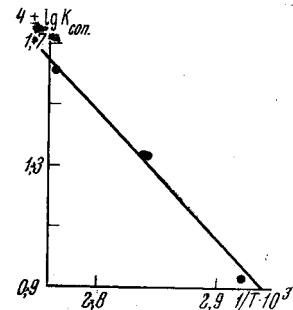


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость  $\lg v_{\text{соп}}$  от  $\lg [I]$  при сополимеризации БМА, ГМА и МАК в растворе в циклогексаноне. Мольное соотношение БМА : ГМА : МАК = 8 : 1 : 2; концентрация ДАК  $6,12 \cdot 10^{-3}$  моль/л; концентрация мономеров в растворе 3,06 моль/л

Рис. 4. Зависимость  $\lg v_{\text{соп}} \cdot [I]^{1/2}$  от  $\lg [\Sigma M]$  при сополимеризации БМА, ГМА и МАК в растворе в циклогексаноне. Мольное соотношение БМА : ГМА и МАК = 8 : 1 : 2; концентрация ДАК  $6,12 \cdot 10^{-3}$  моль/л; концентрация мономеров в растворе 3,06 моль/л

Рис. 5. Зависимость  $\lg k_{\text{соп}}$  от  $1/T$  при сополимеризации БМА, ГМА и МАК в растворе в циклогексаноне. Мольное соотношение БМА : ГМА и МАК = 8 : 1 : 2; концентрация ДАК  $6,12 \cdot 10^{-3}$  моль/л; концентрация мономеров в растворе 3,06 моль/л

4. T. O. Dotok, M. Imito, Chem. High Polymers, 21, 703, 1964.

До сих пор аналогичная зависимость скорости реакции от концентрации мономеров и инициатора была установлена для реакции полимеризации и сополимеризации некоторых виниловых и акриловых соединений [1—4].

Полученные нами впервые данные для тройной системы мономеров свидетельствуют о том, что и при сополимеризации многокомпонентных смесей мономеров сохраняются закономерности, присущие многим реакциям полимеризации и сополимеризации бинарных систем.

По уравнению (1) были рассчитаны значения констант сополимеризации ( $k_{\text{соп}}$ ), представленные в табл. 3 и 4.

Таблица 4

**Влияние температуры синтеза, концентрации мономеров и инициатора на скорость сополимеризации БМА, ГМА и МАК в растворе в циклогексаноне**

(Соотношение (в молях) БМА : ГМА : МАК = 8:1:2; инициатор — ДАК)

Температура сополимеризации, °C	Концентрация		$v_{\text{соп}} \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$k_{\text{соп}} \cdot 10^3$ , л/моль·сек
	мономеров, моль/л	инициатора, (моль/л·10 <sup>-3</sup> )		
70	3,06	6,12	2,04	0,86
80	3,06	6,12	5,16	2,16
90	3,06	6,12	9,88	4,13
80	3,06	3,03	3,36	1,99
80	3,06	12,24	7,52	2,22
80	3,06	24,48	12,35	2,58
80	1,79	3,58	2,27	2,12
80	4,76	9,52	9,00	1,94

На рис. 5 показана зависимость  $\lg k_{\text{ cop }}$  от температуры, подчиняющаяся уравнению Аррениуса. Из рис. 5 были найдены энергия активации (22,6 ккал/моль) и предэкспонентный множитель ( $1,87 \cdot 10^7$ ). Таким образом, температурная зависимость  $k_{\text{ cop }}$  описывается уравнением:

$$k_{\text{ cop }} = 1,87 \cdot 10^7 \exp(-22600/RT).$$

### Выводы

1. Изучена кинетика сополимеризации бутилметакрилата, глицидилметакрилата и метакриловой кислоты в растворе в циклогексаноне в зависимости от исходного соотношения мономеров, концентрации инициатора и мономеров, температуры реакции.

2. Определены скорости и константы скоростей реакции для начального периода сополимеризации бутилметакрилата, глицидилметакрилата и метакриловой кислоты в зависимости от условий реакции.

3. Установлено, что при сополимеризации бутилметакрилата, глицидилметакрилата и метакриловой кислоты скорость реакции пропорциональна концентрации мономеров в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора.

4. Найдена энергия активации процесса сополимеризации и определена зависимость константы скорости от температуры, выражаемая уравнением:  $k_{\text{ cop }} = 1,87 \cdot 10^7 \exp(-22600/RT)$ .

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

Поступила в редакцию  
3 III 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Nairs, M. S. Muthana, Makromolek. Chem., **47**, 114, 1961.
2. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, Высокомолек. соед., **1**, 455, 1959.
3. И. М. Кочнов, М. Ф. Сорокин, Высокомолек. соед., **6**, 791, 1964.
4. T. O. Dotok, M. Imoto, Chem. High Polymers, **21**, 703, 1964.
5. G. Blaue, Trans. Faraday Soc., **56**, 606, 1960.
6. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, Р. А. Дудакова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 1, 12.
7. М. Ф. Сорокин, М. М. Бабкина, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 48, 1964, стр. 201.
8. М. Ф. Сорокин, И. М. Кочнов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 4, 10.
9. М. Ф. Сорокин, М. М. Бабкина, Высокомолек. соед., **7**, 737, 1965.
10. А. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 16.

### KINETICS OF COPOLYMERIZATION OF BUTYLMETHACRYLATE, GLYCEDYLMETHACRYLATE AND METHACRYLIC ACID

*M. F. Sorokin, M. M. Babkina*

#### Summary

Kinetics of copolymerization of butylmethacrylate (BMA) glycidylmethacrylate (GMA) and methacrylic acid in cyclohexanone solution has been studied in dependence on monomers ratio, initiator and monomers concentration, reaction temperature. The rates and rate constants in dependence on the reaction conditions have been found. The reaction rates obeys the equation

$$v_{\text{ cop }} = k_{\text{ cop }} [I]^{1/2} [\Sigma M]$$

where  $[I]$  is initiator concentration,  $[\Sigma M]$  is total monomers concentration,  $k_{\text{ cop }}$  is the rate constant of copolymerization. The rate constant is given by  $k_{\text{ cop }} = 1 \cdot 87 \cdot 10^7 \times \exp(-22600/RT)$ .