

УДК 541.64:678.744:678-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТОЙ

9. Юн, Л. В. Лобанова, А. Д. Литманович, Н. А. Платэ,
М. В. Шишкина, Т. А. Поликарпова

Сополимеры метакриловой кислоты и ее эфиров используют в качестве моделей при исследовании гидролиза соответствующих полиметакрилатов [1]. Если известны константы сополимеризации r_1 и r_2 , можно рассчитать распределение звеньев кислоты и эфира в цепи сополимеров. Тогда изучение кинетики гидролиза сополимерных образцов дает возможность количественно оценивать влияние карбоксильных групп на реакционноспособность соседних эфирных звеньев. Для такого рода исследований требуется определять величины r_1 и r_2 с хорошей точностью и, во всяком случае, необходимо объективно оценивать степень их достоверности. Эти требования учтены в современных способах определения констант сополимеризации [2, 3], основанных на применении методов математической статистики.

Пусть r_1^j и r_2^j j -ые определения констант r_1 и r_2 . Тидвелл и Мортимер [3] рассматривают функцию

$$G^j = G(M_2, r_1^j, r_2^j) = (r_2^j M_2^2 + M_2 M_1) / (r_2^j M_2^2 + 2M_1 M_2 + r_1^j M_1^2), \quad (1)$$

где M_2 и M_1 — мольные доли сополимеров в исходной смеси.

Для каждого i -го опыта в серии из n опытов найденная экспериментально мольная доля второго мономера в сополимере m_{2i} приближенно равна

$$m_{2i} \approx G_i^j + (\partial G_i^j / \partial r_1) (\hat{r}_1 - r_1^j) + (\partial G_i^j / \partial r_2) (\hat{r}_2 - r_2^j), \quad (2)$$

где \hat{r}_1 и \hat{r}_2 математические ожидания r_1^j и r_2^j .

Обозначив $d_i = m_{2i} - G_i^j$, $b_1 = r_1^j - \hat{r}_1$, $b_2 = \hat{r}_2 - r_2^j$, получим из (2)

$$d_i = b_1 \partial G_i^j / \partial r_1 + b_2 \partial G_i^j / \partial r_2 \quad (3)$$

Далее используется модифицированный Боксом [4] метод итераций для нахож-

дения значений r_1 и r_2 , минимизирующих сумму $\sum_{i=1}^n (d_i)^2$. Подсчитываются сум-

мы $S_h = \left[\sum_{i=1}^n (d_i)^2 \right]_h$ для $r_1 = r_1^j + [(h-1)/2]\hat{b}_1$ и $r_2 = r_2^j + [(h-1)/2]\hat{b}_2$, где

$h = 1, 2, 3$, а \hat{b}_1 и \hat{b}_2 — найденные методом наименьших квадратов значения параметров b_1 и b_2 в уравнении (3). Далее вычисляются величины $V = 1/2 + (S_1 - S_3) /$

$/ [4(S_1 - 2S_2 + S_3)]$ и $S_4 = \left[\sum_{i=1}^n (d_i)^2 \right]_4$ для $r_1 = r_1^j + V\hat{b}_1$ и $r_2 = r_2^j + V\hat{b}_2$.

Если $S_4 < S_3$ повторяют расчет, полагая $r_1^{j+1} = r_1^j + \hat{V}\hat{b}_1$, $r_2^{j+1} = r_2^j + \hat{V}\hat{b}_2$ (при $S_4 > S_3$ пересчитывают V , разделив пополам \hat{b}_1 и \hat{b}_2). Достаточно двух — трех шагов

для нахождения наиболее вероятных значений констант сополимеризации \hat{r}_1 и \hat{r}_2 ,

$$\text{минимизирующих сумму } \sum_{i=1}^n (d_i)^2.$$

Кроме того, Тидвел и Мортимер показали, что \hat{r}_1 и \hat{r}_2 целесообразно определять из опытов, проводимых при таких двух составах мономерной смеси (M_{21} и M_{22}), когда ошибки в определении этих констант будут минимальны. Эксперимент предполагается планировать следующим образом. Сначала любым тривиальным способом находят приближенные значения r_1 и r_2 . Для этой пары значений по таблице, приведенной в работе [3], выбирают оптимальные составы мономерной смеси M_{21} и M_{22} . Затем проводят по несколько опытов при этих составах и рассчитывают \hat{r}_1 и \hat{r}_2 , как описано выше.

В данной работе изучена сополимеризация фенилметакрилата и метакриловой кислоты в бензоле, а также в смесях бензола с диметилформамидом. Приближенные значения r_1 и r_2 определяли методом Файнемана — Росса [5]. Последующие опыты и расчеты проводили по схеме, предложенной в [3].

Экспериментальная часть

Метакриловую кислоту (МАК) 2–3 раза вымораживали, сушили и перегоняли в вакууме при $63\text{--}65^\circ/15\text{ mm}$ в токе азота над гидридом кальция, n_D^{20} 1,4330. Метакрилхлорид синтезировали из метакриловой кислоты и хлористого тионила [6]; т. кип. $95\text{--}96^\circ/760\text{ mm}$, n_D^{20} 1,4420. Фенилметакрилат (ФМ), синтезированный из метакрилхлорида и фенола [7], имел следующие константы: т. кип. $83\text{--}84^\circ/4\text{ mm}$, n_D^{20} 1,5145. Перекись бензоила очищали перекристаллизацией (из раствора в хлоро-

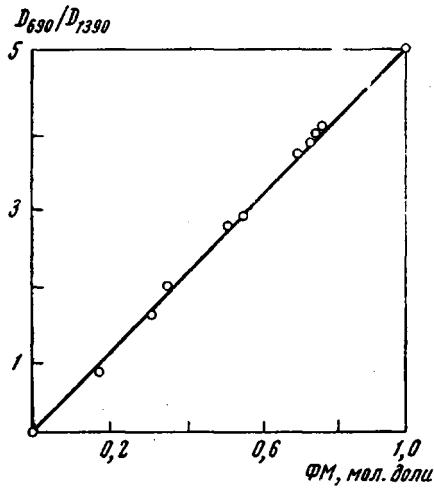


Рис. 1

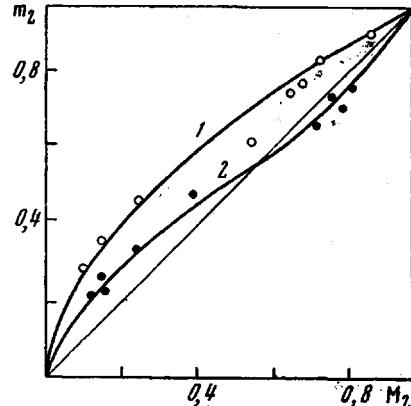


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость отношения оптических плотностей D_{690}/D_{1390} от состава смесей полифенилметакрилата и полиметакриловой кислоты

Рис. 2. Зависимость состава сополимера фенилметакрилата (M_2) и метакриловой кислоты от состава мономерной смеси (m_2). Сополимеризация в смесях бензол — диметилформамид (1), в бензоле (2)

форме при добавлении метанола); бензол и диметилформамид (ДМФА) сушили обычными методами.

Сополимеризацию проводили ампульным методом при 60° до неглубоких конверсий. В качестве растворителей использовали бензол или смесь бензола с ДМФА; мономерные смеси составляли 20% от объема раствора. Во всех случаях выдерживали мольное соотношение ДМФА — МАК = 3 : 1, так как реакционноспособность МАК в сополимеризации зависит от величины этого соотношения [8].

Сополимеры, полученные в бензоле, растворяли в смесях метилэтилкетон — метanol (разного состава, в зависимости от состава сополимера), осаждали в петролейный

эфир. В опытах с добавлением ДМФА получали гомогенный раствор, из которого сополимеры осаждали в петролейный эфир. Образцы очищали двукратным переосаждением из раствора в смесях метилэтилкетона с метанолом и высушивали в вакууме при 50°.

Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии. Спектры поглощения записывали на двухлучевом спектрометре UR-20 с четвертой щелевой программой; навески сополимеров таблетировали с бромистым калием в отношении 1 : 125. Для оценки состава сополимеров использовали характеристические полосы поглощения, относящиеся к фенильной ($\nu = 690 \text{ см}^{-1}$) и метильной ($\nu = 1390 \text{ см}^{-1}$) группам. Предварительно была изучена зависимость отношения оптических плотностей D_{690}/D_{1390} от состава искусственных смесей гомополимеров — полиметакриловой кислоты и полифенилметакрилата. Как видно из рис. 1, величина D_{690}/D_{1390} линейно зависит от мольной доли фенилметакрилата в смеси. Таким образом, мольную долю ФМ в сополимере M_2 вычисляли из соотношения

$$m_2 = D_{690}/D_{1390} \cdot 5,1$$

Состав некоторых образцов сополимеров определяли также методом ЯМР. В этом случае образцы метилировали диазометаном [9] (так как не удалось подобрать общий растворитель для сополимеров разного состава), так что фактически определяли состав сополимеров фенилметакрилат — метилметакрилат. Спектры 15%-ных растворов в дихлорбензоле снимали на спектрометре С-60 с рабочей частотой 60 МГц при 130—150°. Состав сополимеров определяли по отношению площади пика, соответствующего протонам метоксигрупп, к суммарной площади пиков протонов метиленовых и α -метильных групп. Результаты определения состава одних и тех же образцов методами ИК-спектроскопии и ЯМР хорошо согласуются между собой. Так в образцах, полученных в опытах 11/1 и 11/3, содержание фенилметакрилата составляло 93 и 91; 63 и 62 мол.% по данным ИК-спектроскопии и ЯМР соответственно.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты сополимеризации МАК и ФМ (M_2) в присутствии ДМФА. По данным предварительной серии опытов методом Файнемана — Росса были найдены значения констант сополимеризации $r_1^1 = 0,25$, $r_2^1 = 1,15$. Согласно [3], этим значениям констант соответствуют следующие оптимальные составы мономерной смеси $M_{21} = 0,6455$, $M_{22} = 0,1050$. Ампулы, содержащие растворы мономерных смесей указанных составов (опыты 7—11, табл. 1), ставили в термостат в случайному порядке — рандомизация эксперимента. Результаты расчетов уточненных значений r_1 и r_2 сведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, для нахождения r_1 и r_2 оказалось достаточно двух приближений: величина $\Sigma(d)^2$ после первого приближения уменьшилась в 45 раз, а после второго приближения — только в 2 раза (сравним $\Sigma(d)^2$ и S_4 во втором приближении; последняя величина использовалась бы в качестве $\Sigma(d)^2$ в третьем приближении). Для «двуточечной» серии опытов нетрудно найти границы 95%-ной области правдоподобия [3] и определить максимальные отклонения r_1 и r_2 от наиболее вероятных значений.

Таблица 1

Сополимеризация метакриловой кислоты с фенилметакрилатом (M_2)
в присутствии диметилформамида
(60°, ДМФА : МАК = 3 : 1 (в молях), мономерная смесь 20 об.%, перекись
бензоила $0,825 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Опыт, №	Состав мономерной смеси (M_2)	Бен-золь, об. %	Конвер-сия, вес. %	Состав сополи-мера, m_2	Опыт, №	Состав мономерной смеси (M_2)	Бен-золь, об. %	Конвер-сия, вес. %	Состав сополи-мера, m_2
1	0,87	76,0	5,5	0,93	7	0,65	67,2	3,8	0,74
2	0,73	70,8	5,2	0,85	8	0,10	34,1	5,1	0,29
3	0,55	60,3	6,6	0,63	9	0,10	34,1	5,1	0,30
4	0,25	46,0	5,5	0,47	10	0,65	67,2	3,8	0,78
5	0,15	39,1	5,1	0,37	11	0,65	67,2	4,5	0,76
6	0,68	68,3	5,2	0,78					

Таблица 2

Расчет \hat{r}_1 и \hat{r}_2 для серии опытов 7–11
($r_1^1 = 0,25$; $r_2^1 = 1,15$)

Опыт, №	M ₁	M ₂	m ₃	Первое приближение			Второе приближение		
				10 ³ (d)	$\partial G^j / \partial r_1$	10 ³ $\partial G^j / \partial r_2$	10 ³ (d)	$\partial G^j / \partial r_1$	10 ³ $\partial G^j / \partial r_2$
7	0,3545			4,4124	-0,095165	11,5677	0,7507	-0,088387	8,8392
8	0,8950	0,6455	0,775	2,8955	-0,531597	2,0185	+0,6030	-0,658909	2,1057
9	0,8950	0,1050	0,295	3,3955	-0,531597	2,0185	+0,1030	-0,658909	2,1057
10	0,3545	0,6455	0,765	3,4124	-0,095165	11,5677	+0,2493	-0,088387	8,8392
11	0,3545	0,6455	0,775	4,4124	-0,095165	11,5677	0,0006	-0,658909	2,1057
	$\Sigma (\partial G^j / \partial r_1)^2$				0,592358			0,891758	
	$\Sigma (\partial G^j / \partial r_2)^2$				+0,040959			0,024325	
	$\Sigma (\partial G^j / \partial r_1) (\partial G^j / \partial r_2)$				-0,054484			-0,051189	
	$\Sigma (\partial G^j / \partial r_1)d$				-0,045088			0,003545	
	$\Sigma (\partial G^j / \partial r_2)d$				0,015426			0,000958	
	$\Sigma (d^k)$				+0,007049			0,000155	
	b_1				-0,047290			0,007078	
	b_3				0,313797			0,054268	
	S_1				0,007049			0,000155	
	S_2				0,001933			0,000098	
	S_3				0,000162			0,000079	
	V				1,014723			1,000000	
	S_4				0,000155			0,000079	
	r_1^{j+1}				0,202014			0,209092	
	r_2^{j+1}				1,468477			1,522685	

Итак, для сополимеризации в среде бензол — ДМФА константы сополимеризации с вероятностью 0,95 имеют следующие значения: $r_1 = 0,21 \pm 0,02$; $r_2 = 1,52 \pm 0,13$. Из рис. 2 видно, что построенная для этих значений r_1 и r_2 кривая состава сополимера (кривая 1) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В табл. 3 представлены результаты сополимеризации в бензole. Найденные методом Файнемана — Росса приближенные значения констант сополимеризации составляли $r_1^* = 0,30$; $r_2^* = 0,45$.

Таблица 3

Сополимеризация метакриловой кислоты с фенилметакрилатом (M_2) в бензоле (60° , мономерная смесь 20 об. %, перекись бензоила $0,825 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Опыт, №	Состав мономерной смеси, M_2	Конверсия, вес. %	Состав сополимера, пг.	Опыт, №	Состав мономерной смеси, M_2	Конверсия, вес. %	Состав сополимера, пг.	Опыт, №	Состав мономерной смеси, M_2	Конверсия, вес. %	Состав сополимера, пг.
1	0,73	6,0	0,67	6	0,77	1,8	0,75	11	0,82	5,2	0,77
2	0,15	2,6	0,27	7	0,77	2,7	0,75	12	0,13	6,5	0,22
3	0,80	4,5	0,72	8	0,16	3,8	0,24	13	0,82	5,5	0,77
4	0,40	5,1	0,49	9	0,13	6,0	0,20	14	0,13	4,0	0,25
5	0,25	8,0	0,35	10	0,82	6,2	0,78				

По результатам двухточечной серии опытов (опыты 9—14, табл. 3), описанным выше способом были рассчитаны уточненные значения констант сополимеризации ФМ и МАК в бензоле, равные $r_1 = 0,40 \pm 0,14$ и $r_2 = 0,59 \pm 0,17$. Построенная по этим значениям кривая состава сополимера (рис. 2, кривая 2) хорошо описывает экспериментальные данные.

Как видим, в присутствии ДМФА относительная реакционность МАК в сополимеризации понижается, а для ФМ эта величина растет. Аналогичное действие ДМФА и других электронно-донорных добавок на активность МАК в сополимеризации наблюдали и ранее [8, 10].

Заметим в заключение, что величины констант сополимеризации МАК и ФМ в смесях бензола с ДМФА представляются более надежными, так как в этой системе сополимеризация протекает в гомогенных условиях.

Выводы

Определены константы сополимеризации метакриловой кислоты и фенилметакрилата (M_2) при сополимеризации в бензоле ($r_1 = 0,40 \pm 0,14$; $r_2 = 0,59 \pm 0,17$) и в смесях бензола с диметилформамидом при мольном соотношении диметилформамид : метакриловая кислота — 3 : 1 ($r_1 = 0,21 \pm 0,02$; $r_2 = 1,52 \pm 0,13$).

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VIII 1969

Литература

- Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, изд-во «Мир», 1967, стр. 28.
- D. W. Behnken, J. Polymer Sci., A2, 645, 1964.
- P. W. Tidwell, G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., A3, 369, 1965.
- G. E. Box, Bull. Inst. Internat. Statistique, 36, 215, 1958.
- M. Fine man, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
- Препартивная органическая химия, изд-во «Химия», 1964, стр. 430.
- G. D. Graves, Пат. США 2129685, 1938; Chem. Abstrs, 32, 9340, 1938.

8. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. И. Славинская, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
 9. A. Katchalsky, E. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1954.
 10. H. Herm, Faserforsch und Textiltechn., 18, 328, 1967.
-

COPOLYMERIZATION OF PHENYLMETHACRYLATE WITH METHACRYLIC ACID

*E. Yun, L. V. Lobanova, A. D. Litmanovich, N. A. Plate,
M. V. Shishkina, T. A. Polikarpova*

Summary

Relative reactivity ratios of methacrylic acid and phenylmethacrylate (M_2) at copolymerization in benzene are $r_1 = 0.40 \pm 0.14$, $r_2 = 0.59 \pm 0.17$, in the mixtures of benzene with dimethylformamide at the molar DMFA:MMA = 3:1 ($r_1 = 0.21 \pm 0.02$, $r_2 = 1.52 \pm 0.13$).
