

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XV

1973

№ 1

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.315

#### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТОКСИБУТАДИЕНОВ С АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

К. А. Макаров, Л. Н. Решетова, Г. М. Томашевская,  
А. Ф. Николаев, В. Н. Кузьмин

Разработка термореактивных композиций на основе акриловых мономеров является одним из важных направлений в области синтеза новых поликарбатных материалов. Одним из способов получения термореактивных композиций является введение в цепь сополимеров ненасыщенных этиленовых связей, способных к образованию спицовых структур.

Мы изучали возможность модификации акриловых сополимеров элементсодержащими алкадиенами с целью получения новых термореактивных композиций, способных переходить в трехмерное состояние. В качестве модифицирующих компонентов были выбраны ацетоксибутадиены.

#### Экспериментальная часть

Исходные вещества. 2-Ацетоксибутадиен (АЦБ) получали по методике [1]; продукт имел показатели чистого вещества. Метилакрилат (МА), бутилакрилат (БА) и 2-этилгексилакрилат (ЭГА) очищали обычными методами; эти вещества имели показатели чистых веществ [2].

Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах с использованием в качестве инициатора 0,5 вес.% динитрила азоизомасляной кислоты при  $70 \pm 0,1^\circ$ .

Коэффициенты сополимеризации определяли хроматографическим методом по методике [3] и вычисляли на ЭВМ «Одра 1013» по программе, составленной для расчета коэффициентов по методу Фейнемана — Росса.

Термореактивность изученных систем характеризовали содержанием нерастворимой части композиции, определяемой экстракцией ацетоном (10 час.) в аппарате Сокслета.

#### Результаты и их обсуждение

Относительные активности мономеров, найденные при сополимеризации АЦБ ( $M_1$ ) с акриловыми мономерами в блоке приведены в табл. 1.

На рис. 1 показано хорошее совпадение экспериментальных точек с теоретическими кривыми, рассчитанными по найденным коэффициентам.

Таблица 1

Коэффициенты сополимеризации акриловых мономеров с АЦБ

$M_2$	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$	$Q_1$	$e_1$	$r_1 r_2$
МА	0,68	0,25	1,67	0,85	-0,7	0,17
БА	1,25	0,2	0,8	1,23	-0,7	0,25
ЭГА	1,6	0,13	0,63	1,07	-0,45	0,21

Величины  $Q$  и  $e$  для АЦБ рассчитывали, исходя из соответствующих значений этих величин для акрилатов [2].

Как видно из таблицы, во всех исследуемых парах мономеров АЦБ является более активным сомономером. Следовательно, небольшие количества этого мономера, вводимые в смеси акрилатов, будут полностью входить в состав сополимера, придавая им необходимую термореактивность.

Сравнение относительной активности мономеров в ряду акрилатов ( $1/r_i$ ) показывает некоторое влияние природы эфирного радикала акрилового сомономера на качество сополимеризации этих мономеров с АЦБ.

Падение активности акрилатов в ряду МА > БА > ЭГА, очевидно, можно объяснить возрастанием стерических препятствий в этом ряду.

В практике акрилаты применяют чаще всего в виде многокомпонентных композиций, в состав которых вводят модифицирующие добавки, придающие определенные свойства. В качестве основы такой композиции нами выбрана смесь ЭГА – МА – АЦБ.

Результаты исследования термореактивности этой композиции для различных соотношений мономеров приведены в табл. 2.

Рис. 1. Зависимость состава сополимера  $m_1$  от состава исходной смеси при сополимеризации АЦБ ( $M_1$ ) с МА (1), БА (2) и ЭГА (3); точки — экспериментальные

По этим данным подсчитаны коэффициенты регрессии:  $\beta_1 = 43$ ;  $\beta_2 = -44,2$ ;  $\beta_3 = 6,7^*$ ;  $\beta_{12} = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2 = 69,6$ ;  $\beta_{13} = 4y_{13} - 2y_1 - 2y_3 = 240,6$ ;  $\beta_{23} = 4y_{23} - 2y_2 - 2y_3 = 175$  и получено уравнение регрессии

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3,$$

по которому подсчитано содержание трехмерного продукта ( $y$ ) в точках, названия которых приведены на диаграмме рис. 2, точки которой соответствуют номерам в табл. 2. По рассчитанным данным построены зависи-

Таблица 2

Изменение содержания трехмерного продукта в зависимости от состава композиции

№ п/п	АЦБ	МА	ЭГА	Трехмерный продукт, %	№ п/п	АЦБ	МА	ЭГА	Трехмерный продукт, %
1	90	5	5	43	5	50	5	45	85
2	5	90	5	44,2	6	5	50	45	69,2
3	5	5	90	6,7	7	35	30	35	77,5
4	50	45	5	61					

мости изменения содержания трехмерного продукта при постоянном значении каждого из компонентов, а по этим зависимостям — диаграмма изменения количества трехмерного продукта в системе ЭГА – МА – АЦБ в зависимости от состава исходной смеси (рис. 2).

\* Авторы выражают благодарность за помощь в расчетах А. Г. Федоровой.

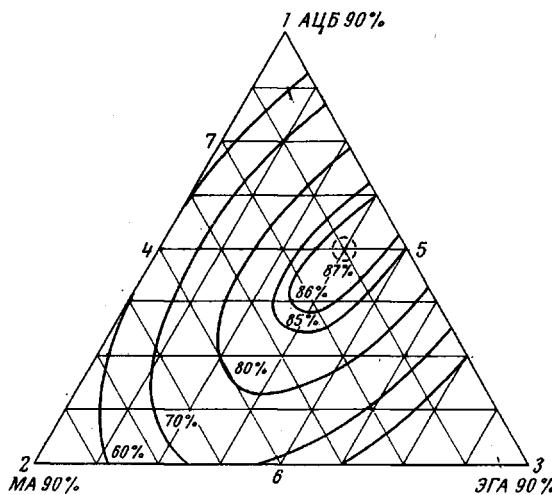


Рис. 2. Линии равного значения для поверхности отклика процента трехмера системы ЭГА — МА — АЦБ. На диаграмме обозначены точки, в которых вычислены значения трехмера по уравнению регрессии

Полученные данные показывают, что, варьируя исходные соотношения компонентов, можно в значительной степени изменить термогенеративность полученных композиций. Максимальное количество трехмерного продукта равно 87 %.

### Выводы

1. Изучена сополимеризационная активность двойных и тройных систем метил(бутил-, 2-этилгексил-)акрилатов и 2-ацетоксибутадиена (АЦБ).
2. Рассчитаны константы сополимеризации АЦБ ( $M_1$ ) с метилакрилатом ( $r_1 = 0,68$ ;  $r_2 = 0,25$ ), бутилакрилатом ( $r_1 = 1,22$ ;  $r_2 = 0,2$ ) и с 2-этилгексилакрилатом ( $r_1 = 1,6$ ;  $r_2 = 0,13$ ).
3. Показано, что термогенеративность тройной системы 2-этилгексилакрилат — метилакрилат — АЦБ может изменяться в пределах от 6,7 до 87 % трехмерного продукта.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
5 XI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Ж. общ. химии, 16, 1101, 1946.
2. П. Вадулис, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.
3. К. А. Макаров, А. Ф. Николаев, Л. Н. Воробьев, Е. Сюда, Высокомолек. соед., Б11, 757, 1969.