

УДК 541.64:543.422.23:547.315.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА  
С ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

*Е. А. Русакова, И. М. Кузнецова, Н. А. Варгасова,  
М. Ф. Маргаритова, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман,  
И. Я. Слоним*

Показана возможность определения состава сополимеров глицидилметакрилата с изопреном по спектрам ЯМР. Изучена зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси. Графическим методом определены константы сополимеризации этой пары мономеров. Рассчитаны дифференциальные и интегральные составы сополимеров при различных степенях превращения мономеров. С использованием значений констант сополимеризации вычислены пределы глубины полимеризации, при которых происходит исчерпывание одного из мономеров.

Сополимеры глицидилметакрилата (ГДМА) с винильными мономерами обладают рядом ценных свойств и находят применение в промышленности в качестве химически стойких и термостойких покрытий, пленок, волокон. Особый интерес представляют сополимеры ГДМА с диеновыми мономерами, так как они могут быть превращены в трехмерные структуры путем отверждения по двойным связям. Известны лишь патентные данные о получении и некоторых свойствах сополимеров ГДМА с дивинилом и изопреном [1-4].

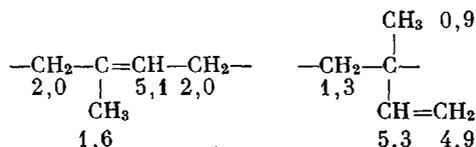
Цель данной работы — изучение закономерностей сополимеризации изопрена с ГДМА.

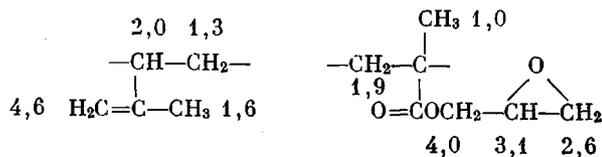
**Экспериментальная часть**

ГДМА и изопрен перегоняли непосредственно перед употреблением; их физико-химические константы соответствовали литературным данным. Инициатор — перекись бензоила очищали переосаждением из хлороформа в метанол. Содержание активной перекиси определяли иодометрически, и оно соответствовало 99,7—99,9%.

Сополимеризацию проводили в хлороформе марки ч.д.а. (отношение растворитель : мономер = 1 : 1 по весу) при 80° в отсутствие кислорода. Полимеризацию изучали dilatометрическим методом с предварительной калибровкой dilatометров для каждой исследуемой смеси мономеров. Синтезированные сополимеры очищали трехкратным переосаждением из хлороформа в метанол. Полимеризацию проводили до конверсии мономеров, не превышавшей 20—25%. Состав сополимеров определяли методом ЯМР и элементным анализом. Спектры ЯМР снимали на спектрометре С-60НЛ «Джеол» на частоте 60 Мгц при 70° в хлороформе; в качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисульфоксан. Площади сигналов определяли по интегральным кривым с точностью 2%.

**Определение состава сополимеров методом ЯМР.** В цепи сополимера имеются следующие звенья:





Цифры у групп обозначают химические сдвиги (м.д.), определенные по спектрам гомополимеров и по данным [5]. В спектре сополимера (рис. 1) можно выделить три области сигналов: сигналы протонов групп  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-$  и  $\text{CH}_3$  звеньев изопрена и ГДМА в области  $\delta=0,9-2,3$  м.д.; сигналы протонов глицидильных групп звеньев ГДМА в области  $\delta=2,4-4,5$  м.д. и сигналы групп  $-\text{CH}=\text{}$  и  $=\text{CH}_2$  звеньев изопрена в области  $\delta=4,6-5,3$  м.д.

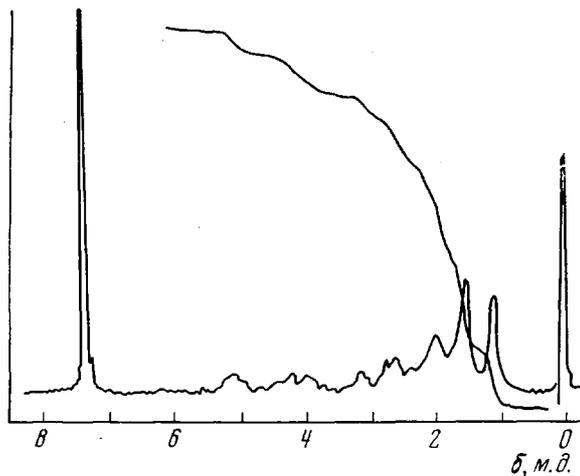


Рис. 1. Спектр ЯМР сополимера ГДМА с изопреном при соотношении мономеров в исходной смеси 60 : 40 вес. %

Обозначим мольные доли ГДМА и изопрена в сополимере  $X$  и  $(1-X)$  соответственно. Так как в звене ГДМА содержится 10 протонов, а в звене изопрена — 8, число протонов, отвечающих общей площади спектра  $S_{\text{общ}}=10X+8(1-X)=8+2X$ . Площади сигналов глицидильных групп  $S_{\text{глиц}}$  (в области 2,4–4,5 м.д.) отвечают  $5X$  протонов. Из отношения  $S_{\text{глиц}}/S_{\text{общ}}=5X/(8+2X)$  получаем расчетную формулу

$$X=8S_{\text{глиц}}/(5S_{\text{общ}}-2S_{\text{глиц}})$$

Расчитанные пределы выходов сополимеризации для смесей ГДМО с изопреном

Состав исходной смеси, мол. %		Предел выхода сополимеризации, %	Компонент, который исчерпывается
ГДМА	изопрен		
81,2	18,2	28,1	Изопрен
65,7	34,3	71,1	»
52,8	47,2	94,9	»
48,0	52,0	99,9	Азеотроп
41,7	58,3	91,5	ГДМА
32,0	68,0	69,0	»
24,2	75,8	43,0	»

Раздельное определение долей звеньев 1,4-, 1,2- и 3,4-изопрена не проводили, так как оно возможно лишь в сополимерах с большим содержанием изопрена.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации ГДМА в смеси сомономеров скорость реакции возрастает. По данным анализа сополимеров найдена зависимость их состава от соотношения мономеров в исходной смеси (рис. 3); видно хорошее совпадение данных ЯМР и элементного анализа. Из рис. 3 также

видно, что исследуемая пара мономеров может образовывать азеотропную смесь при содержании изопрена 52 мол. %.

В этом случае, как известно, состав сополимера равен составу исходной смеси.

Графическим методом с использованием уравнения  $r_1=f(r_2)$  [6] определены константы сополимеризации ГДМА  $r_1=0,135\pm 0,005$  и изопрена  $r_2=0,195\pm 0,005$ . Найденные значения констант показывают, что реакцион-

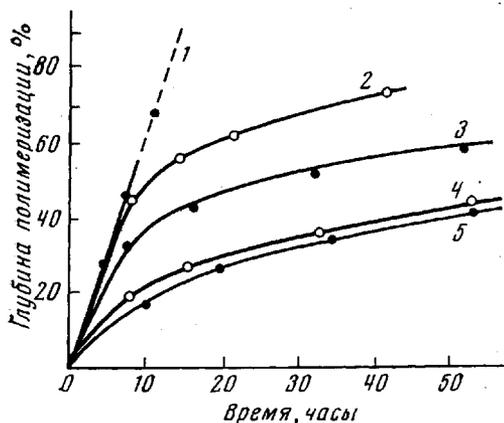


Рис. 2. Зависимость глубины полимеризации от времени для смесей ГДМА с изопреном при их соотношениях, равных 100:0 (1); 70:30 (2); 40:60 (3); 10:90 (4) и 0:100 (5)

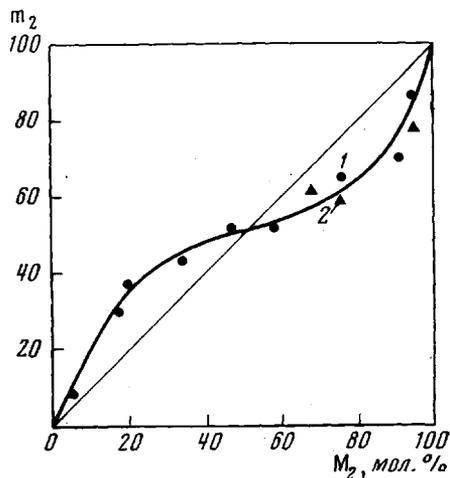


Рис. 3. Зависимость состава сополимеров ГДМА и изопрена от состава исходной смеси по данным ЯМР (1) и элементного анализа (2)

ные способности этих мономеров мало отличаются друг от друга. Для системы метилметакрилат — бутадиен нами [7] были найдены значения  $r_1=0,32$  и  $r_2=0,70$ . Различие в величинах констант сополимеризации в системах ГДМА — изопрен и метилметакрилат — бутадиен объясняется, очевидно, влиянием боковых групп в мономере.

Для проверки правильности определения констант сополимеризации был рассчитан состав азеотропной смеси по уравнению  $[M_1]_0/[M_2]_0 = (r_2-1)/(r_1-1)$  [6]. Полученное значение этой величины (0,932) близко к экспериментально определенному (0,924). По константам сополимеризации был рассчитан также дифференциальный и интегральный состав сополимеров на разной глубине полимеризации и при разных составах исходной смеси; сополимер становится неоднородным до состава при глубине полимеризации, большей 70%. По уравнению, приведенному в работе [8], были вычислены пределы глубины сополимеризации, при которых происходит исчерпывание одного из мономеров (таблица).

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
13 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Франц. пат. 1380061, 1964; Chem. Abstrs, 1965, 14911d.
2. Бельг. пат. 642624, 1964; Chem. Abstrs, 1965, 5780a.
3. Пат. США. 3296228, 1967.
4. Яп. пат. 7009070, 1970; Chem. Abstrs, 1970, 67510s.
5. Н. У. Чеп, Rubber Chem. and Technol., 41, 47, 1968.
6. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
7. М. Ф. Маргаритова, В. А. Райская, Труды МИТХТ, 4, 37, 1953.
8. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 2, 1947.