

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 1

УДК 541.64:547.391

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С МЕТИЛАКРИЛАТОМ И БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ВОДНО-ДИОКСАНОВОЙ СРЕДЕ

*В. Д. Безуглый, И. Б. Воскресенская, Т. А. Алексеева,  
М. М. Гернер*

Изучена сополимеризация метакриловой кислоты с метилакрилатом в водно-диоксановых смесях, а также сополимеризация метакриловой кислоты с бутилметакрилатом в среде диоксана. Оценена активность метилакрилата и бутилметакрилата по сравнению с реакционной способностью метилметакрилата в процессе сополимеризации каждого из мономеров с метакриловой кислотой. Показано, что метилакрилат менее активен, чем метилметакрилат, во всех исследованных системах растворителя. Установлено, что при сополимеризации метакриловой кислоты с эфирами в водно-диоксановой среде по мере увеличения содержания воды в реакционной среде одновременно со снижением активности кислоты растет реакционная способность эфира. Увеличение активности эфира происходит за счет изменения константы скорости взаимодействия радикала эфира с мономером метакриловой кислоты.

В работе [1] показано, что константы радикальной гомогенной совместной полимеризации метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) сильно зависят от природы растворителя (соотношения диоксана и воды). Расчет констант сополимеризации в работе [1] производили по интегральному уравнению состава сополимера [2], так как константы определяли при анализе сополимеров, полученных в условиях, когда степень конверсии сомономеров составляла в ряде случаев 60% и более. Ранее в [3] также было использовано уравнение состава сополимера в интегральной форме для расчета констант сополимеризации некоторых *пара*-замещенных производных стирола и  $\alpha$ -метилстирола при совместной полимеризации их со стиролом и MMA при глубине превращения до 58,62%.

Расширение области использования сополимеров МАК с эфирами акрилового и метакрилового ряда, например, в медицине и промышленности [4], вызывает настоятельную необходимость в исследовании процесса сополимеризации МАК не только с MMA, но и с другими акриловыми мономерами. Особое значение приобретает изучение процесса сополимеризации в смешанных растворителях, так как природа растворителя во многом определяет состав и свойства сополимера.

В данной работе приводятся результаты исследования полярографическим методом процесса сополимеризации МАК с метилакрилатом (МА) и МАК с бутилметакрилатом (БМА) в водно-диоксановой среде.

Методика сополимеризации МАК с МА и МАК с БМА в системе растворителей диоксан — вода и методика анализа реакционных сред были аналогичны описанным в работе [1]. О степени превращения судили по изменению концентраций обоих мономеров в реакционной среде. Общее содержание непрореагировавших мономеров в реакционной среде определяли бромид-броматным методом; полярографически находили содержание в системе МА или БМА, а содержание МАК рассчитывали по разности.

МА и БМА промышленного выпуска очищали от ингибитора щелочью, промывали водой, сушили хлористым кальцием и очищали фракционной перегонкой при пониженном давлении.

Расчет констант сополимеризации проведен по интегральному уравнению состава сополимера Майо — Льоисса методом пересечений [2].

Полимеризацию MMA осуществляли ампульным методом в среде чистого диоксана, а также в среде диоксана с добавками серной и уксусной кислот.

Кривые состава сополимера МАК с МА в зависимости от природы растворителя (рис. 1) соответствуют случаю, когда  $r_1 < 1$ , а  $r_2 > 1$ , т. е. реакционная способность  $M_2$ (МАК) по отношению к полимерным радикалам  $M_1$  и  $M_2$  выше, чем у мономера  $M_1$ (МА), во всех исследованных нами смесях диоксана с водой.

Из рис. 1 также следует, что система МАК — МА не образует азеотропного сополимера.

В таблице представлены рассчитанные константы сополимеризации МАК с МА в зависимости от состава растворителя и приведены для сравнения величины  $r$  для системы МАК — MMA в тех же водно-диоксановых

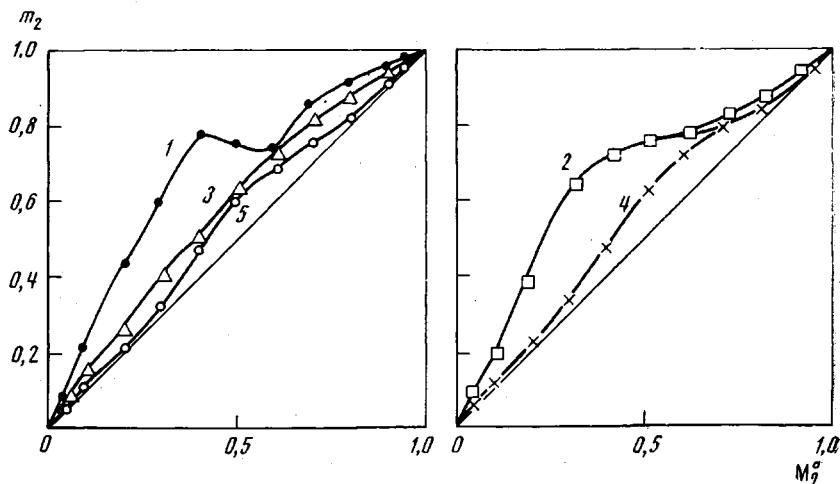


Рис. 1. Кривые состава сополимера МА ( $M_1$ ) с МАК ( $M_2$ ) при соотношениях диоксан : вода, равных 100 : 0 (1); 80 : 20 (2); 50 : 50 (3); 30 : 70 (4) и 0 : 100 (5)

смесях [1]. При расчете констант сополимеризации использовали данные, относящиеся только к гомогенной сополимеризации.

Сравнение констант сополимеризации MMA и МА свидетельствует о том, что активность MMA и МА различна в процессе сополимеризации каждого из этих мономеров с МАК. МА независимо от его содержания в исходной смеси и природы растворителя входит в состав сополимеров в меньшем количестве, чем мономер MMA.

#### Константы сополимеризации МА с МАК и MMA с МАК в смесях диоксана с водой

Диоксан : вода, об. %	МА — МАК		ММА — МАК	
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
100 : 0	$0,07 \pm 0,01$	$3,18 \pm 0,04$	$0,12 \pm 0,01$	$1,33 \pm 0,03$
80 : 20	$0,23 \pm 0,03$	$3,00 \pm 0,17$	$0,58 \pm 0,05$	$0,67 \pm 0,21$
50 : 50	$0,31 \pm 0,12$	$2,52 \pm 0,26$	$2,05 \pm 0,63$	$0,70 \pm 0,10$
30 : 70	$0,38 \pm 0,13$	$2,10 \pm 0,62$	$2,37 \pm 0,80$	$0,66 \pm 0,20$
0 : 100	$0,45 \pm 0,17$	$1,37 \pm 0,11$	$2,61 \pm 0,83$	$0,48 \pm 0,10$

Возможное объяснение большей реакционной способности MMA заключается в стабильности образующегося метакрилатного радикала, в котором осуществляется сверхсопряжение как с атомами водорода метильной группы, так и с карбонильным кислородом и эфирной группой [5].

В молекуле MMA винильная связь в большей степени сопряжена со всей электронной системой, в том числе и с электронами заместителя,

а в соответствующем радикале неспаренный электрон в большей степени делокализован. Подтверждением этого предположения является тот факт, что параметр  $Q$ , характеризующий степень сопряжения двойной связи с заместителем, для MMA больше, чем для MA ( $Q_{\text{MMA}}=0,74$ ;  $Q_{\text{MA}}=0,42$  [6]).

BMA оказался более реакционноспособным мономером, чем MMA, в процессе сополимеризации каждого из этих мономеров с MAK (рис. 2). Повышение активности BMA нельзя полностью отнести за счет снижения сопряжения двойной связи с карбонильной группой, ослабленной значительным индуктивным эффектом бутоксильного радикала. Фактор сопряжения для BMA и MMA практически одинаков:  $Q_{\text{MMA}}=0,74$ ;  $Q_{\text{BMA}}=0,72$  [6].

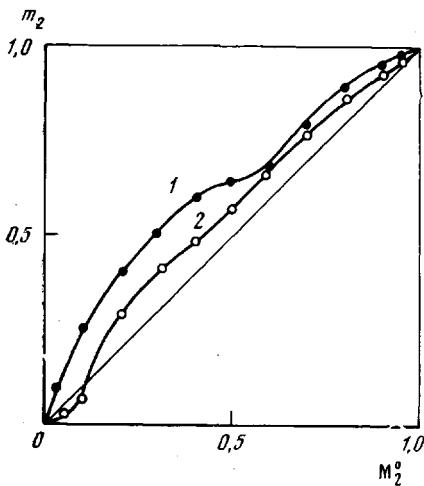


Рис. 2

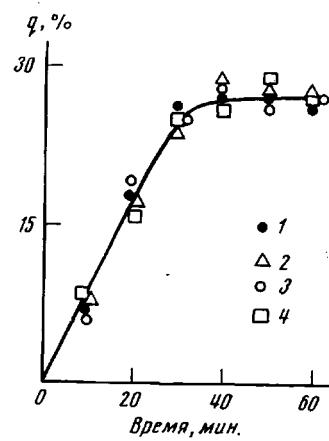


Рис. 3

Рис. 2. Сравнение кривых состава сополимера MMA ( $M_1$ ) – MAK ( $M_2$ ) (1) и BMA ( $M_1$ ) – MMA ( $M_2$ ) (2) при сополимеризации в среде диоксана

Рис. 3. Зависимость степени превращения  $q$  от времени полимеризации MMA в среде диоксана без добавок кислот (1) и в присутствии 0,1  $M$   $H_2SO_4$  (2); 0,5  $M$   $H_2SO_4$  (3) и 0,1  $M$   $CH_3COOH$  (4)

Очевидно, в случае сополимеризации BMA с MAK определяющую роль играют полярные факторы. Из данных [6] следует, что фактор полярности BMA  $e=-0,23$ ; MMA  $e=0,40$ ; MAK  $e=0,65$ , т. е. увеличение содержания в сополимере звеньев BMA по сравнению с MMA может быть результатом увеличения вероятности реакции перекрестного роста.

Следовательно, в случае совместной полимеризации каждого эфира с MAK в диоксановой среде наиболее активным мономером является BMA, наименее активным MA, что хорошо согласуется с представлениями Прайса [7] о роли полярности.

Данные таблицы, в которой представлены константы сополимеризации MMA и MA в случае совместной полимеризации с MAK в водно-диоксановых средах, показывают, что изменение состава смеси растворителя отражается не только на активности MAK (что обсуждалось в работе [1]), но и на константах сополимеризации как MMA, так и MA.

Можно было предположить, что рост активности эфиров по мере увеличения концентрации воды в составе растворителя обусловлен взаимодействием протонов, образующихся при диссоциации кислоты, с молекулами эфира. Поэтому нами изучено влияние добавок серной и уксусной кислот на процесс полимеризации MMA в диоксане. Из рис. 3 видно, что серная и уксусная кислоты в концентрациях 0,1 и 0,5  $M$  не оказывают существенного влияния на процесс полимеризации MMA. Следовательно, рост констант сополимеризации MMA и MA по мере замены диоксана водой в реакционной среде, вероятно, объясняется не влиянием непосредственно

протонов, а изменением константы взаимодействия радикала эфира с мономером МАК  $k_{12}$ . Увеличение активности эфира (ММА и МА), возможно, вызвано также и образованием водородной связи между кислородом карбонильной группы и молекулами воды. Связывание эфира в комплекс должно способствовать повышению его реакционной способности из-за появления сопряжения в реакции с радикалом [8].

Таким образом, с ростом концентрации воды в составе смешанного растворителя происходит уменьшение активности кислоты и одновременно с этим возрастание реакционной способности эфира.

Украинский заочный  
политехнический институт  
Завод медицинских пластмасс  
и стоматологических материалов

Поступила в редакцию  
30 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Безуглый, И. Б. Воскресенская, Т. А. Алексеева, М. М. Гернер, Высокомолек. соед., A14, 540, 1972.
2. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
3. Б. А. Зайцев, Г. А. Штрайхман, Высокомолек. соед., A10, 438, 1968.
4. К. А. Сивоградова, Н. В. Мейя, А. Д. Ловенена, П. П. Бутырина, Г. Л. Безбородко, Пласт. массы, 1967, № 8, 4; Пат. США 3305601, 1968.
5. G. E. Ham, J. Polymer Sci., 54, 1, 1961.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 292.
7. C. C. Price, J. Polymer Sci., 3, 772, 1948; Disc. Faraday Soc., 2, 304, 1947.
8. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.