

УДК 541.64 : 542.952

ОБ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АКТИВНОСТЯХ МОНОМЕРОВ  
ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДО ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЕЙ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ

Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Куварзина О. П.

Исследована сополимеризация метакриловой кислоты с метакриламидом и метакрилата натрия с метакриламидом в растворе, а также блочная сополимеризация метилметакрилата с бутилметакрилатом при глубоких степенях превращения. Показано, что в первых двух системах относительные активности мономеров в ходе сополимеризации меняются, а в третьей они постоянны. Рассмотрен вопрос о влиянии строения мономеров на изменение их относительных активностей при глубокой сополимеризации. Определены константы сополимеризации метилметакрилата и бутилметакрилата ( $80^\circ$ , в массе), составляющие соответственно  $r_1 = 0,82 \pm 0,07$  и  $r_2 = 0,91 \pm 0,13$ .

Для практических целей часто необходимо рассчитать средний и «мгновенный» состав сополимера. Это, как правило, осуществляется интегрированием уравнения состава Майо — Льюиса, например использованием уравнения Скейста в форме, предложенной в работе [1], где в основе расчета лежат константы сополимеризации, найденные на начальных стадиях процесса. Вместе с тем относительные активности мономеров в ходе сополимеризации не всегда постоянны [2]. Так при сополимеризации акриламида и акрилонитрила [3] они изменяются весьма значительно, поэтому для данной системы нельзя вычислять средний и «мгновенный» составы сополимера по уравнениям, в которых предполагается неизменность констант сополимеризации в течение всего процесса. Представляет интерес выяснить, в какой мере закономерности, установленные в работах [2, 3] распространяются на другие системы мономеров.

В данной работе в плане установления влияния образующегося сополимера на изменение относительных активностей мономеров в ходе свободнорадикальной сополимеризации мы исследовали глубокую сополимеризацию трех пар мономеров: метакриловая кислота — метакриламид, метакрилат натрия — метакриламид, метилметакрилат — бутилметакрилат, различающихся как по химическим свойствам используемых веществ, так и по способам осуществления сополимеризации.

**Исходные вещества.** Использовали метакриламид (марки ч., ТУ 15П-445-68), дважды перекристаллизованный из равнообъемной смеси бензола и изопропилового спирта, с содержанием основного вещества 99,4%, т. пл.  $110^\circ$ , метакриловую кислоту (марки ч., ТУ 219-70), метилметакрилат (марки ч., ТУ 8П-156-68) и бутилметакрилат (марки ч., МРТУ 6-09-2941-66), очищенные вакуумной перегонкой, с содержанием основного вещества соответственно 98,9; 99,9 и 99,8%. Метакрилат натрия получали нейтрализацией метакриловой кислоты 40%-ным раствором гидроокиси натрия. Перекись бензоила (марки ч., ГОСТ 1488-69) перекристаллизовывали из ацетона, содержание основного вещества 99,7%; персульфат калия (марки ч., ГОСТ 7172-65) и бутилмеркаптан (марки ч., МРТУ 6-09-1537-69) использовали без дополнительной очистки.

**Методика эксперимента и анализа.** Сополимеризацию эквимольных количеств метакриловой кислоты (5,03 г) и метакриламида (4,97 г) проводили в водной среде

при 10%-ной концентрации мономеров в присутствии  $K_2S_2O_8$  в количестве 0,15 и 0,30 вес.% от суммы мономеров. Синтез осуществляли в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и штуцерами для отбора проб и ввода очищенного азота. В термостатированный ( $50^\circ$ ) реактор помещали 85 г бидистиллята, мономеры и выдерживали смесь под азотом при температуре реакции  $\sim 20$  мин, после чего добавляли растворенный в 5 г бидистиллята персульфат калия. Момент добавления инициатора в реакционную смесь считали нулевой точкой отсчета. По истечении заданного времени реактор охлаждали проточной водой, полимер, выпавший в осадок, отделяли на фильтре Шотта, маточный раствор анализировали на содержание карбоксильных групп и двойных углерод-углеродных связей (бромид-броматным методом).

Сополимеризацию эквимольных количеств метакрилата натрия и метакриламида проводили при 20%-ной концентрации мономеров в воде в присутствии  $K_2S_2O_8$  (0,6 вес.% от суммы мономеров) по описанной выше методике. В термостатированный реактор загружали 67 г бидистиллята, 8,91 г метакриловой кислоты, 7,54 мл 40%-ного раствора ( $d=1,425$  г/мл) гидроокиси натрия и 8,81 г метакриламида. Через определенные промежутки времени после добавления в нагретую до температуры сополимеризации ( $50^\circ$ ) смесь инициатора, растворенного в 5 мл бидистиллята, отбирали из реактора в бюксы пробы гомогенной реакционной смеси, охлаждали их и анализировали на содержание двойных связей. В параллельных пробах высаждали сополимер ацетоном и отделяли, а маточный раствор анализировали на содержание азота по Кельдалю.

Сополимеризацию эквимольных количеств метилметакрилата (28,9 г) и бутилметакрилата (41,1 г) проводили в массе при  $80^\circ$  в присутствии перекиси бензоила (0,06 вес.% от суммы мономеров) и регулятора молекулярной массы – бутилмеркаптана (1,03 г) – в атмосфере очищенного азота. Смесь мономеров нагревали до температуры реакции, добавляли в нее инициатор, растворенный в 10 мл исходной мономерной смеси, и через определенные промежутки времени отбирали из реактора в стаканчики вязкую реакционную смесь, добавляли гидрохинон, растворяли в уксусной кислоте и анализировали на содержание двойных связей. Параллельные пробы растворяли в ацетоне и проводили газохроматографический анализ. Сополимеризацию этих мономеров при других мольных соотношениях осуществляли аналогичным образом.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Цвет-2» с использованием газожидкостного варианта разделения и ионизационно-пламенного детектора. Условия анализа: стеклянная колонка (длина 0,8 м, диаметр 4 мм), заполненная сорбентом (хроматон-N-AW) с нанесенной на него жидкой фазой (реоплекс-400, 15% от веса сорбента); температура испарителя  $160^\circ$ ; температура термостата  $70^\circ$ ; расход водорода и газа-носителя (азот) 2 л/час; расход воздуха 20 л/час. Методом абсолютной калибровки определяли содержание метилметакрилата и бутилметакрилата в реакционных смесях, растворенных в ацетоне (разбавление до  $\sim 6$  вес.%). Присутствие сополимера в растворе не отражалось на данных анализа.

**Методики расчета.** Экспериментально «мгновенный» состав сополимера определяли методом касательных к кинетическим кривым убыли каждого из мономеров [2, 3]. Для определения расчетных значений состава сополимера по уравнению Скейста в форме [1] находили значения степеней конверсии, соответствующие заданным значениям составов мономерных смесей, затем для тех же значений составов мономерных смесей при найденных степенях превращения по уравнению состава сополимера, записанному в виде

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2},$$

где  $f_1$  и  $F_1$  – мольная доля первого мономера в мономерной смеси и в сополимере, вычисляли соответствующие значения «мгновенного» состава сополимера.

**Сополимеризация метакриловой кислоты и метакриламида в растворе с осаждением.** Из кинетических кривых убыли мономеров в ходе глубокой сополимеризации эквимольных количеств их видно (рис. 1), что содержание метакриловой кислоты как более реакционноспособного мономера ( $r_1 > r_2$ ) убывает в ходе реакции быстрее, чем метакриламида. Однако кривые зависимости состава мономерной смеси от степени превращения (рис. 2, а) не совпадают с кривыми, полученными интегрированием уравнения состава по методу [1]. Из рис. 2, а видно, что мономерная смесь с увеличением степени превращения обогащается метакриламидом и обедняется метакриловой кислотой в меньшей степени, чем это предполагается на основании значений констант сополимеризации, найденных при неглубоких степенях превращения [4]. Соответственно экспериментально определенная зависимость «мгновенного» состава сополимера от степени превращения (рис. 2, а) отклоняется от кривой, полученной расчетным путем,

что указывает на изменение относительных активностей мономеров после начала сополимеризации. Попытка оценить константы сополимеризации в присутствии сополимера по методу Файнемана — Росса, используя экспериментальную зависимость «мгновенного» состава сополимера от состава мономерной смеси, не привела к удовлетворительному результату, поскольку точки не укладывались на прямую линию, как и в ранее изученной [3] системе акриламид — акрилонитрил, что свидетельствует об

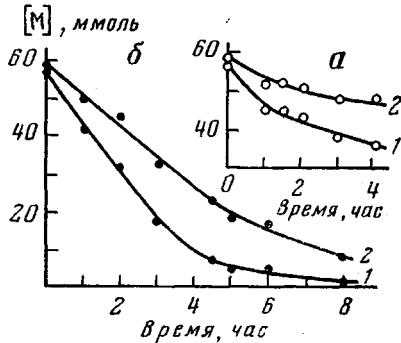


Рис. 1

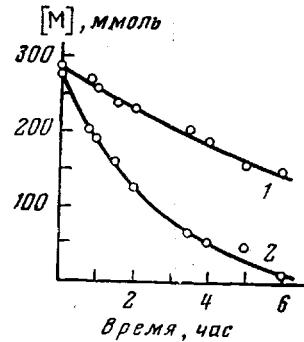


Рис. 3

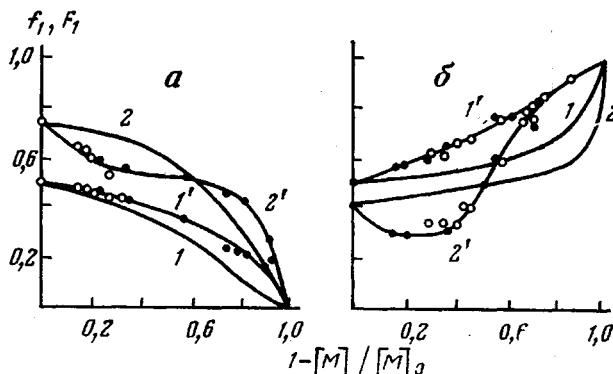


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые убыли содержания метакриловой кислоты (1) и метакриламида (2) при их сополимеризации в 10%-ном водном растворе при 50°:  
— a — 0,15; б — 0,30 вес.% K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (от суммы мономеров)

Рис. 2. Зависимость состава мономерной смеси (1, 1') и «мгновенного» состава (2, 2') сополимера метакриловой кислоты (а) и метакрилата натрия (б) с метакриламидом от степени превращения (1, 2 — расчет; 1', 2' — эксперимент)

Рис. 3. Кинетические кривые убыли содержания метакрилата натрия (1) и метакриламида (2) при их сополимеризации в 20%-ном водном растворе при 50°

изменении относительных активностей мономеров в течение всего процесса по мере изменения соотношения мономеры — сополимер. Выравнивание значений  $r_1$  и  $r_2$  в ходе сополимеризации, по-видимому, связано с образованием на начальной стадии сополимеризации сополимера, обогащенного звенями более активного мономера — метакриловой кислоты. Учитывая, что карбоксильные и амидные группы ассоциируют [5] друг с другом за счет образования водородных связей, более прочных, чем при взаимодействии двух амидных или двух карбоксильных групп, в зоне реакции вблизи растущих макрорадикалов может образоваться повышенная эффективная концентрация амида, что приведет к увеличению кажущейся активности амида в ходе сополимеризации.

**Сополимеризация метакрилата натрия и метакриламида в растворе.** В отличие от предыдущей бинарной системы, где сополимер по мере об-

разования выпадал в осадок, система метакрилат натрия — метакриламид характеризуется тем, что образующийся сополимер растворяется в реакционной среде, повышая ее вязкость. Нами исследована кинетика сополимеризации метакрилата натрия и метакриламида в водном растворе при эквимольном соотношении реагентов. Как видно из кинетических кривых убыли мономеров (рис. 3), более реакционноспособный мономер — метакриламид в ходе реакции расходуется быстрее, чем метакрилат натрия, причем обогащение мономерной смеси метакрилатом натрия (рис. 2, б) происходит в большей степени, чем это следует из расчета, а экспериментально найденная зависимость «мгновенного» состава сополимера от сте-

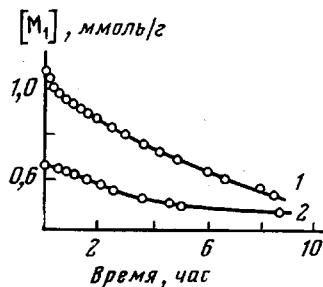


Рис. 4

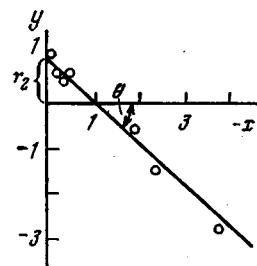


Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые гомополимеризации 11%-ного (1) и 7%-ного (2) водных растворов метакрилата натрия при 50° в присутствии  $2,25 \cdot 10^{-3}$  моль/л персульфата калия

Рис. 5. Определение констант сополимеризации метилметакрилата и бутилметакрилата при степенях превращения 4–10%

$$y = \frac{f_1(1 - 2F_1)}{(1 - f_1) F_1}; x = -\left(\frac{f_1}{1 - f_1}\right)^2 \frac{(1 - F_1)}{F_1}; r_1 = -\operatorname{tg} \theta$$

пени превращения (рис. 2, б) сильно отклоняется от полученной расчетным путем на основании констант сополимеризации, определенных по начальным скоростям. И в этом случае экспериментальные данные не укладываются на прямую Файнемана — Росса, что свидетельствует об изменении относительных активностей мономеров в ходе сополимеризации до глубоких степеней превращения. Из полученных данных (рис. 2, б) видно, что относительная активность метакриламида в ходе сополимеризации повышается, тогда как относительная активность метакрилата натрия уменьшается, а это приводит к образованию сополимера с малой степенью регулярности его строения.

Изменение относительных констант в ходе сополимеризации в данной системе может быть связано с изменением характера сольватации мономеров вследствие появления полимерных молекул и повышения вязкости среды. Кроме того, не исключено, что при этом сильнее проявляется электростатическое отталкивание растущего полианион-радикала и мономерного метакрилат-аниона, приводящее к уменьшению константы скорости гомополимеризации  $k_{11}$ , а следовательно, и константы  $r_1$ . Исследование гомополимеризации метакрилата натрия (рис. 4) показало, что с повышением степени превращения скорость полимеризации постепенно уменьшается (при одновременном увеличении вязкости среды). Характерный эффект ускорения реакции — «гель-эффект» в данном случае не проявляется ввиду того, что он перекрывается уменьшением константы скорости роста цепи при полимеризации.

**Блочная сополимеризация метилметакрилата и бутилметакрилата.** Метилметакрилат и бутилметакрилат — мономеры одного гомологического ряда и неионогенны. Поскольку эти мономеры мало отличаются по химическим свойствам, следовало ожидать, что активности их в ходе глубокой сополимеризации останутся неизменными. В литературе мы не нашли количественных данных, характеризующих сополимеризацию этих мономе-

ров, и поэтому экспериментально определили значения констант сополимеризации на основании данных, полученных при сополимеризации мономеров до степеней превращения 4–10% при различных мольных соотношениях мономеров в исходной смеси. Обработкой полученных ре-

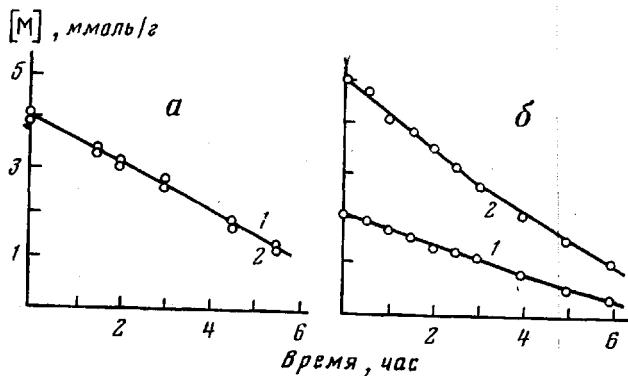


Рис. 6. Кинетические кривые убыли содержания метилметакрилата (1) и бутилметакрилата (2) при их сополимеризации в массе при 80° и мольном соотношении 50 : 50 (а) и 30 : 70 (б)

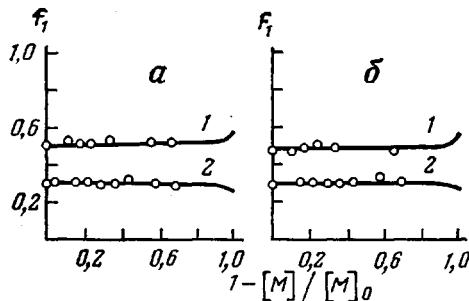


Рис. 7. Зависимость состава мономерной смеси (а) и «мгновенного» состава сополимера (б) метилметакрилата ( $M_1$ ) и бутилметакрилата ( $M_2$ ) от степени превращения (кривые – расчет, точки – эксперимент). Мольное соотношение  $(M_1)_0 : (M_2)_0 = 50 : 50$  (1) и 30 : 70 (2)

зультатов, представленных на рис. 5 в координатах линеаризованного уравнения состава сополимера [6], методом наименьших квадратов получены значения этих констант  $r_1 = 0,99 \pm 0,06$  и  $r_2 = 1,03 \pm 0,11$  (при коэффициенте корреляции 0,99), которые оказались близкими к рассчитанным по методу Алфрея – Прайса [7] ( $r_1 = 0,80$  и  $r_2 = 0,84$ ). Следовательно, относительные активности мономеров практически одинаковые.

Сополимеризацию эфиров метакриловой кислоты при глубоких степенях превращения проводили при мольных соотношениях метилметакрилата и бутилметакрилата 50 : 50 и 30 : 70. Кинетические кривые представлены на рис. 6, из которого видно, что оба мономера расходуются в реакционной смеси равномерно. Состав мономерной смеси (рис. 7, а) в ходе сополимеризации практически не отличается от исходного, а образующийся сополимер по составу однородный (рис. 7, б). Экспериментальные данные, полученные при глубоких степенях превращения, укладываются на прямую Файнемана – Росса. Совместной обработкой методом наименьших квадратов результатов, полученных при начальных (рис. 5) и глубоких степенях превращения, найдено, что константы сополимеризации равны соответственно  $r_1 = 0,82 \pm 0,07$  и  $r_2 = 0,91 \pm 0,13$  при коэффициенте корреляции 0,92, т. е. эти константы в ходе глубокой сополимеризации остаются неизменными (в пределах ошибки эксперимента).

Как видно из рассмотренных выше данных по глубокой сополимеризации нескольких бинарных систем, в ряде случаев константы скоростей элементарных реакций роста изменяются неодинаково, что приводит к изменению относительных активностей мономеров  $r_1$  и  $r_2$  в ходе процесса. В результате проведенного исследования и данных работы [3] можно заключить, что в системах, состоящих из мономеров, не образующих специфических ассоциатов друг с другом и с сополимером, а также мономеров одного гомологического ряда, весьма велика вероятность того, что относительные активности мономеров будут сохранять неизменные значения до глубоких степеней сополимеризации. При этом, очевидно, вначале по мере увеличения степени превращения константы скоростей реакций роста меняются мало, затем при очень глубоких степенях превращения константы  $k_{11}$  и  $k_{12}$ ,  $k_{22}$  и  $k_{21}$  уменьшаются в приблизительно одинаковой степени, вследствие чего для констант  $r_1$  и  $r_2$  сохраняются первоначальные значения. В системах, состоящих из мономеров, сильно отличающихся по химическим свойствам или полярности (в частности, в системах ионогенный мономер — неионогенный мономер), вероятность изменения значений констант сополимеризации в ходе сополимеризации следует считать значительной, поскольку константы скоростей реакций роста в общем случае меняются крайне неодинаково. Вместе с тем нельзя исключить, что в отдельных системах (или группах систем), состоящих из мономеров с различной химической природой, отличия между изменениями констант  $k_{11}$  и  $k_{12}$  или  $k_{22}$  и  $k_{21}$  таковы, что константы  $r_1$  и  $r_2$  практически будут оставаться постоянными вплоть до почти полной конверсии мономеров. Для оценки состава сополимеров, полученных при глубоких степенях превращения из систем мономеров первого типа, можно с большой степенью достоверности использовать расчетные методы, основанные на интегрировании уравнения состава, допуская постоянство значений констант сополимеризации в течение всего процесса. Для оценки состава сополимеров, полученных из систем мономеров второго типа, расчетный метод, пренебрегающий изменением констант сополимеризации в ходе реакции, часто дает результаты, отличающиеся от экспериментальных.

Дзержинский филиал Горьковского  
политехнического института им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
24 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. E. Meyer, G. G. Lowry, J. Polymer Sci., A3, 2843, 1965.
2. В. А. Мягченков, Докторская диссертация, Казань, 1974.
3. Л. И. Абрамова, Е. Н. Зильберман, Л. С. Чугунова, Высокомолек. соед., Б21, 813, 1979.
4. Т. Г. Басова, Е. Н. Зильберман, Г. Н. Шварёва, В. Н. Черных, Высокомолек. соед., Б17, 379, 1975.
5. Е. В. Кузнецов, Л. А. Бударина, Л. А. Эмих, Р. А. Хайруллина, Ж. общ. химии, 39, 2635, 1969.
6. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
7. T. Alfrey, Jr., C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.

#### ON RELATIVE REACTIVITIES OF MONOMERS DURING COPOLYMERIZATION UP TO HIGH DEGREES OF CONVERSION Zil'berman Ye. N., Navolokina R. A., Kuvarzina O. P.

##### Summary

The copolymerization of methacrylic acid with methacrylamide and sodium methacrylate with methacrylamide in solution and the copolymerization of methylmethacrylate with butylmethacrylate in bulk have been studied at high degree of conversion. It was shown that in first two systems the relative reactivities of monomers are changed during the copolymerization, while in the third system they stay constant. The influence of monomers structure on the change of relative reactivities at high degree of conversion was discussed. The copolymerization constants for methylmethacrylate and butylmethacrylate were found being equal to  $0.82 \pm 0.07$  and  $0.91 \pm 0.13$  correspondingly ( $80^\circ$ , in bulk).