



Original Article

# Determination of Reactivity Ratios of N-butyl Acrylate/methyl Methacrylate Copolymerization by NMR Spectroscopy

Pham Quang Trung\*, Bui Tran Yen Linh, Trinh Hoang Nhat,  
Do Van Dang, Nguyen Minh Ngoc

*VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam*

Received 09<sup>th</sup> April 2024

Revised 14<sup>th</sup> August 2024; Accepted 07<sup>th</sup> September 2024

**Abstract:** In this study, the reactivity ratios of n-butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA) were investigated. The copolymerization reactions were performed in toluene at 70 °C, using azobisisobutyronitrile as the initiator. The composition of the initial monomer mixture and copolymers was easily determined with the help of proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR) spectroscopy. The molar fractions of BA and MMA in the feed were varied to apply the linear methods of Fineman–Ross and Kelen - Tudos. The calculation gave the reactivity ratios  $r_{BA} = 0.18$  and  $r_{MMA} = 1.73$ . The computed copolymer composition was relatively close to the real copolymers obtained, with a 5% deviation.

**Keywords:** Copolymerization, butyl acrylate, methyl methacrylate, reactivity ratios.

\* Corresponding author.

E-mail address: [trungpham781@hus.edu.vn](mailto:trungpham781@hus.edu.vn)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5662>

# Xác định hằng số đồng trùng hợp của n-butyl acrylate và methyl methacrylate bằng phương pháp NMR

Phạm Quang Trung\*, Bùi Trần Yên Linh, Trịnh Hoàng Nhật,  
Đỗ Văn Đăng, Nguyễn Minh Ngọc

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 09 tháng 4 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 14 tháng 8 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 07 tháng 9 năm 2024

**Tóm tắt:** Trong nghiên cứu này, hằng số đồng trùng hợp của n-butyl acrylate (BA) và methyl methacrylate (MMA) đã được khảo sát. Phản ứng đồng trùng hợp được thực hiện trong dung môi toluene ở 70 °C, và được khơi mào bởi azobisbutyronitrile. Thành phần hỗn hợp monome ban đầu và tỷ lệ của chúng trong copolymer được xác định bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton (<sup>1</sup>H-NMR). Tỷ lệ mol ban đầu của BA và MMA trong hỗn hợp phản ứng được áp dụng theo mô hình tuyến tính Fineman-Ross và Kelen-Tudos. Hằng số đồng trùng hợp của BA và MMA lần lượt được xác định là  $r_{BA} = 0,18$  và  $r_{MMA} = 1,73$ . Khi so sánh với tính toán lý thuyết theo các hằng số đồng trùng hợp ở trên, thành phần thực tế của sản phẩm thu được chỉ lệch 5%. Kết quả trên nằm trong giới hạn sai số chấp nhận được.

**Từ khóa:** Đồng trùng hợp, butyl acrylate, methyl methacrylate, hằng số đồng trùng hợp.

## 1. Mở đầu

Copolymer của n-butyl acrylate (BA) và methyl methacrylate (MMA) đã được thương mại hoá và ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như màng sơn, keo dán, lớp phủ [1]. Khi được sử dụng trong những lĩnh vực khác nhau, chúng có thể có tính chất rất khác biệt. Các tính chất của copolymer như nhiệt độ thủy tinh hoá, tính chất cơ lý đều phụ thuộc nhiều vào thành phần và cách sắp xếp các mắt xích monomer trong mạch copolymer. Những copolymer này thường được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc tự do, mà các hằng số đồng trùng hợp của comonomer được xem là một trong những thông số quan trọng nhất. Chúng không những cho biết về khả năng phản ứng tương đối của hai monomer mà còn cho phép dự đoán thành phần của copolymer thu được. Bên cạnh đó, nó

cũng ảnh hưởng tới tốc độ trùng hợp và sự phân bố các mắt xích trong copolymer [2].

Dù đã có nhiều nghiên cứu về phản ứng đồng trùng hợp của BA và MMA [3-6], nhưng kết quả cho thấy hằng số đồng trùng hợp của hai monomer lại phụ thuộc vào nhiều thông số như hằng số tốc độ phản ứng của từng monomer, dung môi, điều kiện phản ứng và cả độ chuyển hoá [7]. Có thể xác định hằng số đồng trùng hợp dựa trên hai phương pháp: tính toán lý thuyết và thực nghiệm. Tính toán lý thuyết chỉ dựa trên kết quả một số thí nghiệm để đưa ra phương trình cùng tham số và dự đoán các giá trị hằng số đồng trùng hợp [8]. Tuy nhiên, kết quả đưa ra thường khá sai lệch so với thực tế. Phương pháp thực nghiệm dựa trên việc thay đổi tỷ lệ của các monomer và xác định thành phần thực của copolymer, kết hợp với các phương trình tuyến tính hoặc phi tuyến tính để tính được giá trị hằng số đồng trùng hợp. Trong đó, phương pháp tuyến tính yêu cầu phải có độ chuyển hoá nhỏ phù hợp để có thể xem rằng thành phần comonomer ở thời điểm nghiên cứu không thay đổi so với ban đầu.

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: trungpham781@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5662>

Với mục đích để có thể tổng hợp được copolymer của n-butyl acrylate và methyl methacrylate có thành phần phù hợp, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành xác định hằng số đồng trùng hợp bằng thực nghiệm. Phản ứng đồng trùng hợp được thực hiện trong dung dịch ở 70 °C với dung môi toluen, và được khơi mào bằng 4,4'-azobisisobutyronitrin (AIBN), với tỷ lệ hai monomer thay đổi. Thành phần monomer ban đầu và trong copolymer được xác định bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân proton (<sup>1</sup>H-NMR), và được sử dụng làm dữ liệu tính toán theo các phương pháp tuyến tính Fineman - Ross và Kelen - Tudos.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hoá chất

Các monomer BA 99,5%, MMA 99,5% được cung cấp bởi Acros Organic. Toluene được cung cấp bởi hãng Fisher. Dung môi và các monomer được tinh chế bằng cách cho đi qua cột sắc ký được nhồi bởi 5 cm bột mịn nhôm oxit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nhằm loại bỏ nước và các chất ức chế trùng hợp. Chất khơi mào 4,4'-azobisisobutyronitrin (AIBN) được cung cấp bởi Sigma-Aldrich, và được kết tinh lại trong methanol trước khi sử dụng.

### 2.2. Tổng hợp copolymer và xác định hằng số đồng trùng hợp

Hỗn hợp hai monomer với tỷ lệ xác định được cho vào bình cầu 100 mL chứa 20 mL toluene sao cho nồng độ monomer đạt 2 M. Nồng độ AIBN sử dụng là 1% so với nồng độ

monomer. Oxi được loại bỏ bằng cách sục khí argon trong 60 phút. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt ở 70 °C. Độ chuyển hoá tại các thời điểm được theo dõi bằng cách dùng xy lanh hút 0,1 mL mẫu hỗn hợp phản ứng rồi chụp phổ <sup>1</sup>H-NMR. Thành phần copolymer được xác định bằng cách lấy 0,1 mL dung dịch phản ứng cho vào ống NMR như trên, nhưng tiến hành loại bỏ dung môi toluene và một phần monomer ở áp suất thấp trước khi chụp phổ <sup>1</sup>H-NMR.

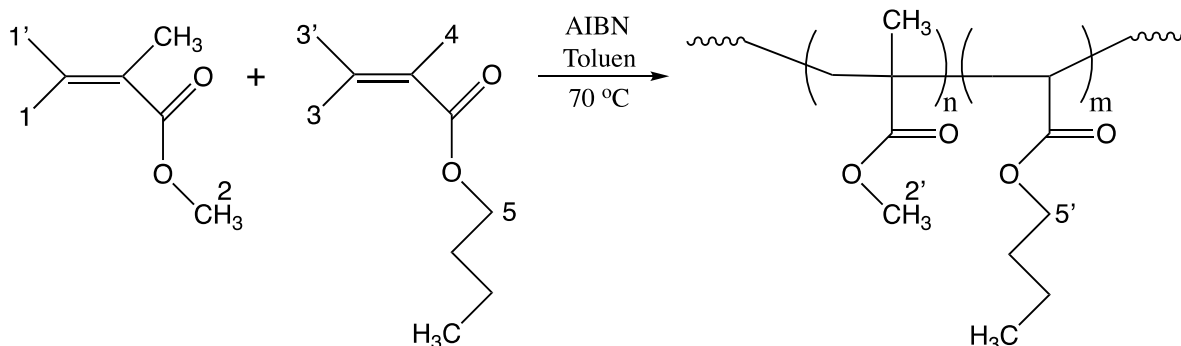
### 2.3. Phương pháp đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H-NMR được đo trên thiết bị phổ kế AVANCE III HD 500 MHz (Bruker Biospin), trang bị đầu dò đa hạt nhân BBFO 5 mm. Mẫu được hoà tan trong dung môi CDCl<sub>3</sub>-99% (99%, Armar Chemical). Phổ <sup>1</sup>H-NMR được đo ở 298 K, 32 scan, độ phân giải 65k điểm. Một hàm line broadening 0,3 Hz được nhân vào phổ khi thực hiện chuyển Fourier. Pha và đường nền phổ được điều chỉnh tự động trong chương trình Topspin 3.2.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Xác định độ chuyển hoá của phản ứng đồng trùng hợp

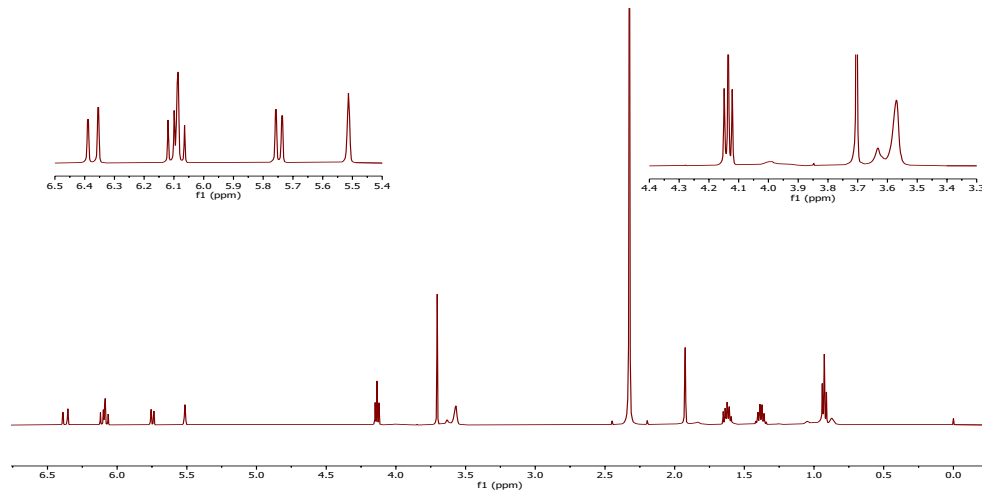
Phổ <sup>1</sup>H-NMR của copolymer P(BA-co-MMA) với tỷ lệ thành phần BA/MMA ban đầu là 46/54 (tỷ lệ mol) được thể hiện ở Hình 2. Có thể chia các tín hiệu thành hai vùng riêng biệt. Vùng phổ từ 0,5 - 2,5 ppm tương ứng với các proton của trong mạch chính của polyme, proton của nhóm thế -CH<sub>3</sub> của MMA, các proton -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> nhóm este của BA[4].



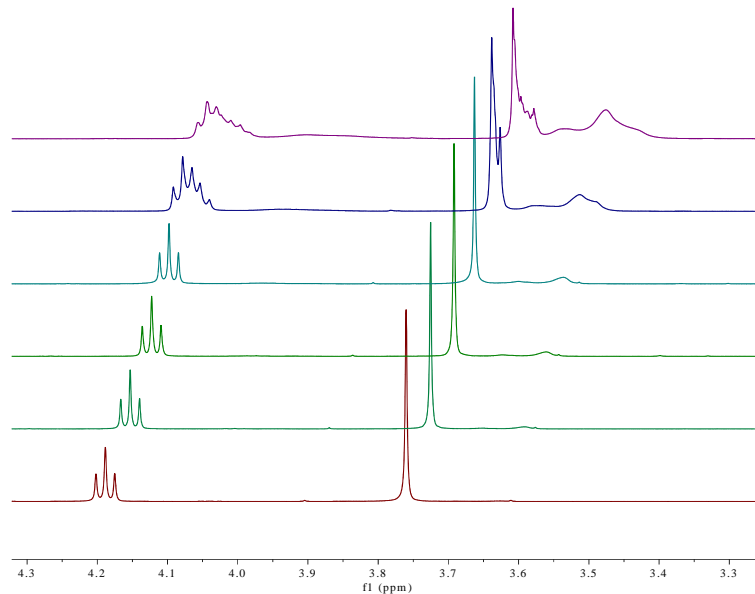
Hình 1. Phản ứng đồng trùng hợp BA-MMA trong dung môi toluen, sử dụng AIBN làm chất khơi mào.

Có thể thấy vùng này tương đối phức tạp, các tín hiệu phổ bị chồng lấn nên rất khó tách biệt. Ngược lại, vùng phổ từ 3,0 - 4,5 ppm lại rất rõ ràng và chỉ gồm hai nhóm tín hiệu. Trong đó, nhóm pic ở 3,6 - 3,97 ppm là tín hiệu của  $-\text{OCH}_3$  (H2 và H2', Hình 1) trong MMA và PMMA, nhóm pic ở 4,0 - 4,4 ppm bao gồm tín hiệu của  $-\text{OCH}_2-$  (H5 và H5') trong monomer BA và sản phẩm PBA tạo thành. Các tín hiệu

của monomer còn dư xuất hiện ở vùng từ 5,5 đến 6,5 ppm, trong đó pic 5,5 ppm (singlet) tương ứng với một trong hai hydro vinylic của MMA (H1), còn hai doublet ở 5,7 và 6,55 ppm lần lượt tương ứng với hai hydro nhóm  $-\text{CH}_2-$  vinyl (H3 và H3') của BA. Hydro vinylic còn lại của BA (H4) xuất hiện ở 6,2 ppm dưới dạng multiplet và bị chồng lấn với tín hiệu của hydro vinylic khác (H1', singlet) của MMA.



Hình 2. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của hỗn hợp phản ứng có thành phần BA/MMA ban đầu 46/54 sau 60 phút.



Hình 3. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của hỗn hợp phản ứng đồng trùng hợp BA-MMA theo thời gian, vùng phổ từ 3,3 - 4,3 ppm (từ dưới lên): 10 phút; 20 phút; 30 phút; 40 phút; 60 phút; 120 phút.

Từ diện tích các pic, ta có thể xác định được độ chuyển hoá và tỷ lệ thành phần của copolymer. Độ chuyển hoá được xác định theo công thức:

$$p = \frac{\frac{S_{BA}}{2} + \frac{S_{MMA}}{3} - S_{a(BA)} - S_{a(MMA)}}{\frac{S_{BA}}{2} + \frac{S_{MMA}}{3}} \quad (1)$$

Trong đó,  $S_{MMA}$  là diện tích pic  $-OCH_3$  ( $H_2$  và  $H_2'$ ) của MMA trong cả copolymer lẫn monomer,  $S_{BA}$  là diện tích pic  $-OCH_2-$  tương ứng với  $H_5$  và  $H_5'$  của BA trong copolymer và monomer ban đầu.  $S_{a(MMA)}$  và  $S_{a(BA)}$  lần lượt là diện tích các pic tương ứng với  $H_1$  và  $H_3$  của hai monomer.

Để có thể áp dụng các phương trình thành phần và mô hình tuyến tính xác định cặp hằng số đồng trùng hợp, ta phải giả thiết rằng thành phần của monomer trong hỗn hợp ban đầu là không đổi trong thời gian phản ứng. Do đó, độ chuyển hoá của phản ứng không được quá lớn (thường được giới hạn trong khoảng 5-10%). Cần phải xác định thời gian phản ứng phù hợp để độ chuyển hoá không vượt quá giới hạn này. Kết quả khảo sát phản ứng đồng trùng hợp BA/MMA có tỷ lệ ban đầu là 46/54 theo thời gian được trình bày trong Bảng 1 và Hình 2. Sau 20 phút phản ứng, độ chuyển hoá đã đạt 7,6%, thích hợp để áp dụng các phương pháp tuyến tính. Ở độ chuyển hoá thấp hơn, các tín hiệu của polyme rất nhỏ dẫn đến việc xác định diện tích pic không chính xác. Như vậy, các thí nghiệm tiếp theo sẽ được giới hạn thời gian phản ứng là 20 phút.

Bảng 1. Độ chuyển hoá của phản ứng đồng trùng hợp BA và MMA (tỷ lệ mol BA/MMA: 46/54) theo thời gian phản ứng

Thời gian phản ứng (phút)	Độ chuyển hoá (%)
10	3,5
20	7,6
30	13,1
40	14,8
60	27,2
120	41,5

### 3.2. Xác định hằng số đồng trùng hợp bằng phương pháp tuyến tính Fineman-Ross

Thành phần ban đầu của hai comonomer xác định theo nồng độ của từng monomer:

$$f_{BA} = \frac{[BA]}{[BA] + [MMA]} \quad (2)$$

$$f_{MMA} = \frac{[MMA]}{[BA] + [MMA]} \quad (3)$$

Thành phần của copolymer được xác định từ phổ cộng hưởng từ hạt nhân theo công thức:

$$F_{BA} = \frac{d[BA]}{d[BA] + d[MMA]} = \frac{S_{BA} - 2S_{a(BA)}}{(S_{BA} - 2S_{a(BA)}) + (S_{MMA} - 3S_{a(MMA)})} \quad (4)$$

$$F_{MMA} = \frac{d[MMA]}{d[BA] + d[MMA]} = \frac{S_{MMA} - 3S_{a(BA)}}{(S_{BA} - 2S_{a(BA)}) + (S_{MMA} - 3S_{a(MMA)})} \quad (5)$$

Với  $F_{BA}$  và  $F_{MMA}$  lần lượt là tỷ lệ thành phần của BA và MMA trong copolymer. Mặt khác, thành phần của copolymer có thể được xác định theo lý thuyết thông qua phương trình được đề xuất bởi Mayo và Lewis [4]:

$$\frac{d[MMA]}{d[BA]} = \frac{F_{MMA}}{F_{BA}} = \frac{[MMA]}{[BA]} \times \frac{r_{MMA}[MMA] + [BA]}{r_{BA}[BA] + [MMA]} \quad (6)$$

Trong đó  $r_{MMA}$  và  $r_{BA}$  lần lượt là hằng số đồng trùng hợp của MMA và BA. Dựa trên phương trình thành phần Mayo-Lewis, Finemann và Ross đã đề xuất phương pháp đồ thị tuyến tính từ dữ liệu thực nghiệm. Ta có X là tỷ lệ hai monomer ban đầu:

$$X = \frac{[MMA]}{[BA]} \quad (7)$$

Y được xác định là tỷ lệ của PMMA và PBA trong copolymer

$$Y = \frac{F_{MMA}}{F_{BA}} \quad (8)$$

Ta đặt  $G = \frac{XY - X}{Y}$  và  $F = \frac{X^2}{Y}$ , phương trình Mayo-Lewis sẽ được lại là:

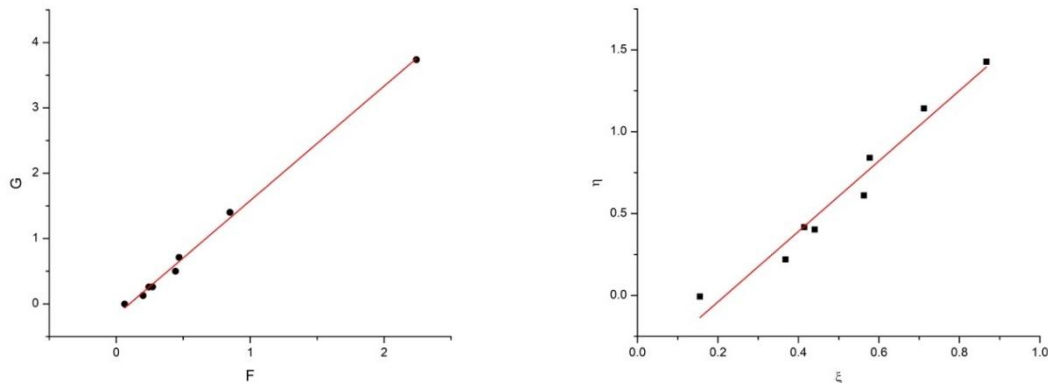
$$G = r_{MMA}F - r_{BA} \quad (9)$$

Đồ thị thu được (Hình 4a) sẽ có dạng đường thẳng, trong đó,  $r_{MMA}$  là hệ số góc còn  $r_{BA}$  được xác định khi ngoại suy đến  $F = 0$ . Sử dụng mô hình tuyến tính của Finemann-Ross, ta xác định

được cặp hằng số đồng trùng hợp của MMA và BA lần lượt là  $r_{MMA} = 1,75$  và  $r_{BA} = 0,173$ . Khi so sánh với nghiên cứu của Madruga và các cộng sự [4] ở cùng điều kiện độ chuyển hoá thấp ( $r_{MMA} = 1,971$  và  $r_{BA} = 0,323$ ), giá trị thu được của chúng tôi thấp hơn. Tuy nhiên, Madruga đã thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp (50 °C) trong dung môi benzen, và nồng độ monomer cũng lớn hơn 3-5 lần.

Bảng 2. Số liệu thực nghiệm phản ứng đồng trùng hợp BA và MMA trong dung môi toluen ở 70 °C, với nồng độ monomer 2M, nồng độ chất khơi mào AIBN là 0,02M, thời gian phản ứng là 20 phút

$f_{BA}$	$f_{MMA}$	$F_{BA}$	$F_{MMA}$	$X$	$Y$	$F$	$G$	$\eta$	$\xi$
0,19	0,81	0,110	0,890	4,263	8,109	2,241	3,737	1,428	0,867
0,35	0,65	0,198	0,802	1,857	4,062	0,849	1,400	1,142	0,712
0,47	0,53	0,270	0,730	1,128	2,708	0,470	0,711	0,841	0,577
0,51	0,49	0,324	0,676	0,961	2,086	0,443	0,500	0,611	0,563
0,60	0,40	0,378	0,622	0,667	1,642	0,271	0,261	0,403	0,440
0,61	0,39	0,373	0,627	0,639	1,679	0,243	0,259	0,417	0,414
0,66	0,34	0,430	0,570	0,515	1,326	0,200	0,127	0,220	0,368
0,80	0,20	0,503	0,497	0,250	0,989	0,063	-0,003	-0,006	0,155



Hình 4. Đường tuyến tính xác định hằng số đồng trùng hợp: (a) đường Fineman-Ross (trái) và (b) Kelen-Tudos (phải).

### 3.3. Xác định hằng số đồng trùng hợp theo phương pháp tuyến tính Kelen-Tudos

Dựa trên phương trình tuyến tính Fineman-Ross, Kelen và Tudos đã cải tiến bằng cách thêm vào một hằng số dương  $\alpha$ . Kỹ thuật này giúp trải rộng dữ liệu trên toàn bộ phạm vi xét

để tạo ra trọng số bằng nhau cho tất cả dữ liệu. Phương trình Kelen-Tudos sẽ là:

$$\eta = \left[ r_{MMA} + \frac{r_{BA}}{\alpha} \right] \xi - \frac{r_{BA}}{\alpha} \quad (10)$$

$$\text{Với } \eta = \frac{G}{\alpha + F} \text{ và } \xi = \frac{F}{\alpha + F}$$

Đồ thị sự phụ thuộc của  $\eta$  theo  $\xi$  sẽ có dạng đường thẳng (Hình 4). Khi ngoại suy đến  $\xi = 0$  và  $\xi = 1$ , ta lần lượt có được giá trị của  $-r_{BA} / \alpha$  và  $r_{MMA}$  tương ứng. Dữ liệu thực nghiệm được phân bố đối xứng trên đồ thị bằng cách lấy giá trị của  $\alpha = (F_{min} \times F_{max})^{1/2}$ , trong đó  $F_{min}$  và  $F_{max}$  là các giá trị nhỏ nhất và lớn nhất của  $F$ . Từ dữ liệu tính toán theo phương trình Kelen-Tudos được trình bày trong Bảng 2, ta xác định được  $\alpha = 0,38$ . Các hằng số đồng trùng hợp thu được lần lượt là  $r_{MMA} = 1,73$  và  $r_{BA} = 0,18$ .

### 3.4. Xác định hằng số đồng trùng hợp theo phương pháp Kelen-Tudos mở rộng

Mặt khác, thực tế là hằng số đồng trùng hợp phụ thuộc vào điều kiện phản ứng như nồng độ, nhiệt độ, dung môi và nhất là độ chuyển hoá. Độ chuyển hoá phải đủ “thấp” để ta có thể coi như tỷ lệ monomer là không đổi, dẫn đến khó thực hiện thực nghiệm, nhất là ở nhiệt độ cao. Do đó, Kelen-Tudos đã mở rộng phương trình thành phần để có thể áp dụng cho cả khi độ chuyển hoá cao [9]. Độ chuyển hoá về khối lượng được đưa vào:

$$w = \frac{\left(\frac{S_{BA}}{2} - S_{\alpha(BA)}\right) \times M_{BA} + \left(\frac{S_{MMA}}{3} - S_{\alpha(MMA)}\right) \times M_{MMA}}{\frac{S_{BA}}{2} \times M_{BA} + \frac{S_{MMA}}{3} \times M_{MMA}} \quad (11)$$

Độ chuyển hoá mol riêng phần  $\xi_{MMA}$  và  $\xi_{BA}$  của các monomer lần lượt được tính theo phương trình:

$$\xi_{BA} = w \left[ \frac{\mu + X}{\mu + Y} \right] \quad (12)$$

$$\xi_{MMA} = \frac{\xi_{BA} Y}{X} \quad (13)$$

$$z = \frac{\log(1 - \xi_{MMA})}{\log(1 - \xi_{BA})} \quad (14)$$

Trong đó,  $\mu$  là tỷ lệ khối lượng phân tử của hai monomer. Nếu ta sử dụng độ chuyển hoá mol thì  $\mu = 1$ .  $F$  và  $G$  trong phương trình Kelen-Tudos sẽ được viết lại là [1, 9]:

$$F = \frac{Y}{Z^2} \quad (15)$$

$$G = \frac{Y - 1}{Z} \quad (16)$$

Do đó, chúng tôi đã thực hiện phản ứng đồng trùng hợp BA và MMA nhưng với thời gian dài hơn, 30 phút, nên độ chuyển hoá đạt được cũng lớn hơn, từ 17 đến 30%. Kết quả tính toán dữ liệu theo phương trình Kelen-Tudos mở rộng được trình bày trong Bảng 3 và đồ thị  $\eta$ - $\xi$  được trình bày trên Hình 4. Kết quả thu được  $r_{MMA} = 1,476$  và  $r_{BA} = 0,263$ . Có thể thấy hằng số đồng trùng hợp của MMA vẫn lớn hơn nhiều hằng số đồng trùng hợp của BA. Do đó, polyme thu được sẽ có dạng là copolymer trong đó tỷ lệ MMA trong copolymer luôn lớn hơn tỷ lệ MMA trong hỗn hợp monomer ban đầu [1]. Điều này có nghĩa là gốc tự do ưu tiên phản ứng với monomer MMA hơn so với BA [10]. Kết quả hằng số đồng trùng hợp của MMA thu được nhỏ hơn nghiên cứu của Madruga [4] khi nghiên cứu ở độ chuyển hoá thấp. Có thể do điều kiện tiến hành phản ứng của chúng tôi khác biệt (70 °C so với 50 °C).

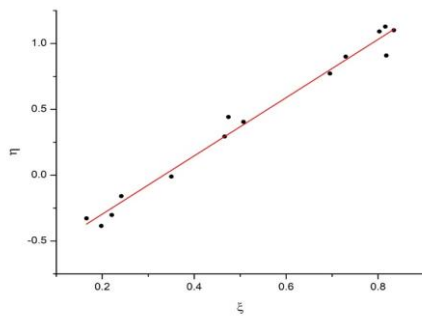
Bảng 3. Số liệu thực nghiệm phản ứng đồng trùng hợp BA-MMA với thời gian phản ứng 30 phút

$f_{BA}$	$f_{MMA}$	p	$F_{BA}$	$F_{MMA}$	Z	F	G	$\eta$	$\xi$
0,25	0,75	14,0	0,169	0,831	1,656	1,798	2,373	1,101	0,834
0,26	0,74	13,6	0,172	0,828	1,745	1,583	2,189	1,128	0,816
0,27	0,73	17,2	0,183	0,817	1,751	1,455	1,977	1,091	0,803
0,29	0,71	12,2	0,212	0,788	1,521	1,605	1,782	0,908	0,818
0,35	0,65	15,0	0,241	0,759	1,808	0,964	1,190	0,900	0,730
0,39	0,61	17,6	0,276	0,724	1,794	0,816	0,905	0,772	0,695

0,53	0,47	29,4	0,382	0,618	2,095	0,368	0,293	0,405	0,507
0,54	0,46	29,7	0,372	0,628	2,286	0,323	0,300	0,442	0,475
0,58	0,42	17,1	0,413	0,587	2,132	0,312	0,197	0,294	0,466
0,67	0,33	22,0	0,503	0,497	2,263	0,193	-0,006	-0,011	0,350
0,75	0,25	13,5	0,555	0,445	2,653	0,114	-0,075	-0,159	0,241
0,77	0,23	25,7	0,606	0,394	2,533	0,101	-0,139	-0,302	0,221
0,80	0,20	28,8	0,628	0,372	2,891	0,071	-0,141	-0,328	0,166
0,81	0,19	6,0	0,639	0,361	2,532	0,088	-0,172	-0,385	0,198

Bảng 4. Các giá trị hằng số đồng trùng hợp thu được theo các phương pháp tuyến tính khác nhau

Phương pháp tính	Phương trình tuyến tính	$r_{MMA}$	$r_{BA}$	$R^2$
Fineman – Ross	$y = 1,752x - 0,173$	1,752	0,173	0,997
Kelen – Tudos	$y = 2,151x - 0,470$	1,621	0,173	0,961
Kelen – Tudos mở rộng	$y = 2,213x - 0,737$	1,476	0,263	0,984
Trung bình		1,616	0,203	



Hình 5. Đường tuyến tính Kelen-Tudos mở rộng đối với phản ứng có độ chuyển hoá cao.

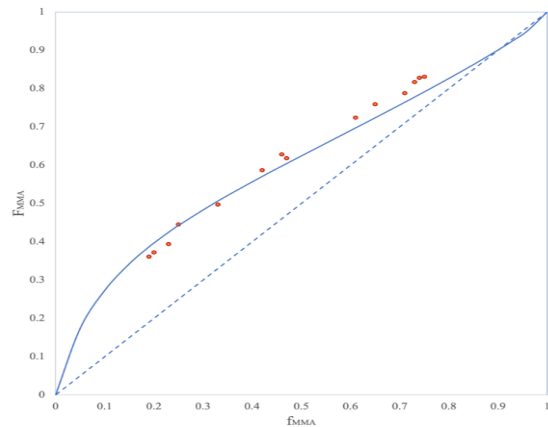
### 3.5. Tổng hợp copolymer có thành phần xác định

Dựa trên các hằng số đồng trùng hợp được xác định ở trên (Bảng 4), hai mẫu copolymer đã được tổng hợp. Từ phương trình Mayo-Lewis, ta có thể xác định hàm lượng của monomer MMA trong copolymer từ tỷ lệ monomer ban đầu [10]:

$$F_{MMA} = \frac{r_{MMA}f_{MMA}^2 + f_{MMA}f_{BA}}{r_{MMA}f_{MMA}^2 + 2f_{MMA}f_{BA} + r_{BA}f_{BA}^2} \quad (17)$$

Kết quả phổ NMR cho thấy tỷ lệ MMA trong copolymer đạt 82,7% đối với tỷ lệ ban đầu 70/30. Theo phương trình trên, với  $r_{MMA} = 1,616$  và  $r_{BA} = 0,203$ , tỷ lệ hai monomer trong copolymer phải là 81,4/18,6.

Tương tự, với tỷ lệ monomer ban đầu là 56/44, copolymer thu được có 69% MMA, gần với giá trị tính toán lý thuyết là 72,5%. Giảm độ phụ thuộc  $F_{MMA}$  và  $f_{MMA}$  từ phương trình (17) (Hình 6) cho thấy vẫn có sự sai lệch nhất định với dữ liệu thực tế, nhưng nằm trong giới hạn chấp nhận được.



Hình 6. Đường Mayor-Lewis cho hệ BA-MMA. Các chấm (●) là các dữ liệu thực tế.

## 4. Kết luận

Hằng số đồng trùng hợp của BA và MMA trong dung môi toluen ở 70 °C đã được xác định. Kết quả thu được bằng các phương pháp



tuyến tính Finemann-Ross, Kelen-Tudos và Kelen-Tudos mở rộng phù hợp với thực tế khi hàm lượng của BA trong copolymer luôn luôn nhỏ hơn thành phần BA trong hỗn hợp monomer. Mặt khác, kết quả cũng cho thấy ảnh hưởng của độ chuyển hoá đến hằng số đồng trùng hợp của MMA. Các giá trị hằng số đồng trùng hợp thu được có thể được sử dụng để dự đoán và từ đó tổng hợp các copolymer có thành phần xác định.

### Tài liệu tham khảo

- [1] M. Siołek, M. Matlengiewicz, Reactivity Ratios of Butyl Acrylates in Radical Copolymerization with Methacrylates, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, Vol. 19, No. 3, 2014, pp. 222-233, <https://doi.org/10.1080/1023666X.2013.879437>.
- [2] K. Rajdeo, S. Ponrathnam, S. Pardeshi, N. Chavan, S. Bhongale, R. Harikrishna, Ambient Temperature Photocopolymerization of Tetrahydrofurfuryl Methacrylate and Isobornyl Methacrylate: Reactivity Ratios and Thermal Studies, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, Vol. 52, 2015, pp. 982-991, <https://doi.org/10.1080/10601325.2015.1095600>.
- [3] N. T. McManus, M. A. Dubé, A. Penlidis, High Temperature Bulk Copolymerization of Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate: Reactivity Ratio Estimation, *Polymer Reaction Engineering*, Vol. 7, No. 1, 1999, pp. 131-145, <https://doi.org/10.1080/10543414.1999.10744502>.
- [4] E. L. Madruga, M. F. García, A Kinetic Study of Free-radical Copolymerization of Butyl Acrylate with Methyl Methacrylate in Solution, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 197, No. 11, 1996, pp. 3743-3755, <https://doi.org/10.1002/macp.1996.021971120>.
- [5] J. L. D. L. Fuente, M. F. García, M. F. Sanz, E. L. Madruga, A Comparative Study of Methyl Methacrylate/Butyl Acrylate Copolymerization Kinetics by Atom-Transfer and Conventional Radical Polymerization, *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 22, No. 17, 2001, pp. 1415-1421, [https://doi.org/10.1002/15213927\(20011101\)22:17<1415::AID-MARC1415>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/15213927(20011101)22:17<1415::AID-MARC1415>3.0.CO;2-F).
- [6] M. J. Ziegler, K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and N-Butyl Acrylate, *Macromolecules*, Vol. 34, No. 3, 2001, pp. 415-424, <https://doi.org/10.1021/ma001182k>.
- [7] V. A. Gabriel, M. A. Dubé, Bulk Free-Radical Co- and Terpolymerization of n-Butyl Acrylate/2-Ethylhexyl Acrylate/Methyl Methacrylate, *Macromolecular Reaction Engineering*, Vol. 13, No. 2, 2019, pp. 1800057, <https://doi.org/10.1002/mren.201800057>.
- [8] K. Y. Ko, S. S. Baek, S. H. Hwang, Synthesis of Imide-based Methacrylic Monomers and Their Copolymerization with Methyl Methacrylate: Monomer Reactivity Ratios and Heat Resistance Properties, *Polymer International*, Vol. 67, No. 7, 2018, pp. 957-963, <https://doi.org/10.1002/pi.5594>.
- [9] H. Abdollahi, V. Najafi, F. Amiri, Determination of Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties of Poly(GMA-co-MMA) Copolymers, *Polymer Bulletin*, Vol. 78, No. 1, 2021, pp. 493-511, <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03123-5>.
- [10] M. Buback, A. Feldermann, C. B. Kowollik, I. Lacík, Propagation Rate Coefficients of Acrylate-Methacrylate Free-Radical Bulk Copolymerizations, *Macromolecules*, Vol. 34, No. 16, 2001, pp. 5439-5448, <https://doi.org/10.1021/ma002231w>.