

## Выводы

При высаживании сополимера винилацетата с винилиденцианидом из раствора в виде цилиндра путем диффузии осадителя в образующемся геле наблюдается радиальное расположение структурных элементов. Возникновение упорядоченной структуры при высаживании аморфного полимера объясняется с точки зрения кинетики фазовых переходов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
19 VI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Диссертация, 1966; М. М. Иовлева, С. И. Бандура ии, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б10, 166, 1968.
2. Н. Ф. Бакеев, Диссертация, 1967.

УДК 66.095.26:678.744

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АМИНОЭФИРОВ АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

*М. А. Аскаров, С. И. Витяева, Л. В. Малышева*

Наличие в аминоэфирах  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот полярной аминогруппы придает полимерам на их основе высокую адгезию, окрашиваемость, улучшает механические свойства. Поэтому их предлагают использовать в качестве добавок для получения различных пленок, покрытий, лаков [1].

Полярографическое изучение этих эфиров, а также кинетика их полимеризации дают возможность контролировать процесс получения полимеров.

Из производных акриловых кислот подробным полярографическим исследованием подвергались лишь низшие эфиры акриловых кислот. Так, Бобровой и Матвеевой была предложена методика цеплярографического изучения кинетики блочной полимеризации метилметакрилата при 60° [2]; Матыской и Клиром исследовалась кинетика блочной полимеризации бутилметакрилата [3]. Полярография аминоэфиров  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот мало изучена. Известна работа Турьяна и Игнатьевой, в которой приводятся результаты полярографического исследования кинетики и механизма гидролиза некоторых N, N-диалкил- $\beta$ -аминоалкилметакрилатов [4]. Возможность полярографического определения N, N-диэтил- $\beta$ -аминоэтилметакрилата в полимере с использованием в качестве фона раствора  $(C_2H_5)_4NI$  в метаноле показана Безуглым и Пономаревым [5].

Нами изучены полярографические характеристики N, N-диэтил- $\beta$ -аминоэтилакрилата (ДЭАЗА) и N, N-дибутил- $\beta$ -аминоэтилакрилата (ДБАЗА) на фоне 0,025 M  $(C_2H_5)_4NI$  в этиловом спирте и на основании этих данных исследована кинетика их блочной полимеризации.

Подобные исследования представляют интерес в связи с тем, что они позволяют выяснить влияние алкильных заместителей у азота на реакционную способность рассматриваемых мономеров, а также контролировать технологию получения полимеров на основе аминоэфиров  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот.

## Экспериментальная часть

**Методика эксперимента.** Полярографические измерения проводили на полярографе системы Гейровского ЛП-55 с чувствительностью гальванометра  $2 \cdot 10^{-9} \text{ а/мм}$ . Ртутный капельный электрод имел следующие характеристики:  $m = 1,98 \text{ мг} \cdot \text{сек}^{-1}$ , время  $t = 3 \text{ сек.}$ ,  $m^{1/2} \cdot t^{1/2} = 1,607 \text{ м}^{2/3} \text{ сек}^{-1/2}$ . Характеристику капилляра снимали в дистиллированной воде в отсутствие напряжения поляризации.

В качестве фона для полярографирования использовали 0,025 M раствор  $(C_2H_5)_4NI$  в этиловом спирте, который является растворителем данных полимеров. Полярографические исследования проводили в термостатированных условиях при  $25 \pm 0,2^\circ$ . Мономеры перегоняли под вакуумом непосредственно перед употреблением. Константы: ДЭАЭА — т. кип.—  $104\text{--}105^\circ/23$  мм,  $d_{4^\circ}^{20}$  0,9047 г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20}$  1,4330; ДБАЭА — т. кип.—  $82^\circ/0,3$  мм,  $d_4^{20}$  0,8977 г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20}$  1,4460. Чистоту мономера устанавливали методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия.

Динитрил азизомасляной кислоты (ДАК) очищали перекристаллизацией из абсолютного метанола (т. пл.—  $101^\circ$ ). Свежеперегнанный мономер заливали в ампулы с предварительно взвешенным инициатором (0,25% от веса мономера). Для удаления кислорода ампулы продували азотом в течение 10 мин., запаивали и погружали в термостат. Через определенные промежутки времени ампулы извлекали из термостата, вскрывали и отбирали навеску реакционной массы в мерную колбу для определения содержания полимера полярографическим методом. О глубине полимеризации судили по количеству эфира, не вступившего в реакцию. По калибровочному графику находили концентрацию мономера и рассчитывали содержание остаточного мономера в пробе.

### Обсуждение результатов

Установлено, что оба эфира полярографируются в 0,025 M  $(C_2H_5)_4NI$  в этиловом спирте и дают две волны с потенциалами ДЭАЭА —  $\varepsilon_{1/2} = -1,43$  и  $-2,22$  в; ДБАЭА —  $\varepsilon_{1/2} = -1,35$  и  $-2,28$  в.

Первая волна, как известно [6], является каталитической. Аминоэфиры  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот восстанавливаются при более отрицательных значениях потенциалов [7].

Как видно из табл. 1, потенциал полуволны ДБАЭА имеет несколько более отрицательное значение, чем у ДЭАЭА. Такое смещение потенциалов полу волн при замене этильной группы на бутильную при азоте ами-

Таблица 1

#### Полярографическое поведение аминоэфиров акриловых кислот (фон 0,025 M $(C_2H_5)_4NI$ )

$c, mmol/l$	$id, mka$	$\frac{Id}{cm^2/s t^{1/6}}$	$\varepsilon_{1/2}, v$	$c, mmol/l$	$id, mka$	$\frac{Id}{cm^2/s t^{1/6}}$	$\varepsilon_{1/2}, v$
ДЭАЭА							
10	4,0	0,25	-2,20	10	4,0	0,25	-2,29
9	3,6	0,25	-2,20	8	3,2	0,25	-2,26
8	3,4	0,26	-2,20	6	2,4	0,25	-2,28
6	3,0	0,31	-2,22	4	1,6	0,25	-2,28
5	2,2	0,27	-2,26	3	1,4	0,29	-2,26
3	1,2	0,26	-2,24	2	1,0	0,31	-2,29
Среднее		0,27	-2,22			0,27	-2,28
ДБАЭА							

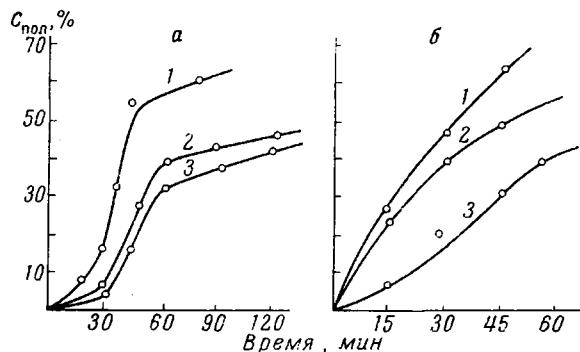
Таблица 2

#### Влияние ДАК на полярографическое поведение аминоэфиров

Взято, ммоль/л	$id, mka$	$\frac{Id}{cm^2/s t^{1/6}}$	$\varepsilon_{1/2}, v$	Взято, ммоль/л		$id, mka$	$\frac{Id}{cm^2/s t^{1/6}}$	$\varepsilon_{1/2}, v$
				ДЭАЭА	ДАК			
ДЭАЭА								
8,0	1,0	3,20	0,25	-2,25	7,0	2,0	3,80	0,33
7,0	2,0	2,80	0,25	-2,24	6,0	2,0	2,80	0,29
6,0	3,0	2,80	0,29	-2,28	5,0	3,0	2,80	0,34
5,0	4,0	2,0	0,25	-2,22	4,0	2,0	2,00	0,31
4,0	3,0	1,1	0,25	-2,24				
Среднее		0,26	-2,26				0,36	-2,26
ДБАЭА								

ноэфира акриловой кислоты связано с их различными электронно-донорным действием, передающимся в сторону восстановливающейся при полярографировании части молекулы. При этом бутильная группа обладает несколько большим электронно-донорным эффектом.

Полимеризация аминоэфиров проводится в присутствии ДАК, который полярографируется в иодистом тетраэтиламмонии в этиловом спирте, потенциал его полуволны ( $\varepsilon_{1/2} = -1,24 \text{ e}$ ) лежит в другой области и поэтому не влияет на полярографическое поведение эфиров (табл. 2). Содержание мономера в образце определяли по калибровочным графикам второй волны эфира.



Зависимость выхода ДЭАЭА (а) и ДБАЭА (б) от продолжительности полимеризации

Температура, °С: а: 1 — 60; 2 — 70; 3 — 80; б: 1 — 50;  
2 — 60; 3 — 70

По данным полярографического анализа были построены кинетические кривые полимеризации ДЭАЭА и ДБАЭА в массе (рисунок).

На основании кинетических кривых можно сделать вывод о большей активности ДБАЭА по сравнению с N, N-диэтил-β-аминоэтилакрилатом. Это, вероятно, объясняется тем, что замена этильной группы на бутильную увеличивает поляризацию двойной связи и тем самым активность эфира.

Полимеризация аминоэфиров акриловой кислоты является мономолекулярной реакцией по мономеру. На основании этого расчет констант скорости полимеризации был произведен по кинетическому уравнению первого порядка (табл. 3).

По полученным значениям констант по уравнению Аррениуса были рассчитаны энергии активации процесса, оказавшиеся равными для ДЭАЭА  $19,19 \pm 0,24 \text{ ккал/моль}$ , а для ДБАЭА —  $17,82 \pm 0,25 \text{ ккал/моль}$ . Энергия активации, найденная нами ранее [8] по данным дилатометрических оп-

Таблица 3  
Значения константы скорости и энергии активации ДЭАЭА и ДБАЭА,  
определенные полярографическим методом

T, °С	$k \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$		$E_{\text{акт}}, \text{ккал/моль}$		$\lg k + 5$	
	I	II	I	II	I	II
50	—	0,93				0,9685
60	0,253	2,90	$19,19 \pm 0,24$	$17,82 \pm 0,25$	0,4031	1,4624
70	0,37	3,14			0,5682	1,6170
80	1,09				1,0375	

Примечание. I — ДЭАЭА, II — ДБАЭА.

ределений составляет для ДЭАЭА 19,02 ккал/моль, что вполне согласуется с данными полярографического метода. Значения констант скорости полимеризации, полученные двумя методами, также практически совпадают. Так, при  $60^\circ$  по данным дилатометрического метода  $k_1 = 0,29 \cdot 10^4$  сек $^{-1}$ , а по данным полярографического метода —  $0,253 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ .

Таким образом, на основании проведенных исследований, зная полярографические характеристики эфиров, установлена возможность определения кинетических параметров и глубины полимеризации N, N-диэтил-, N, N-дибутил-β-аминоэтилакрилата.

### Выводы

1. Установлено, что N, N-диэтил-, N, N-дибутил-β-аминоэтилакрилаты полярографируются в 0,025 M  $(C_2H_5)_4NI$  в этиловом спирте и дают две волны: для первого эфира с потенциалом полуволны, равным —1,43 и —2,22 в, а для второго — —1,35 и —2,28 в.

2. Исследована кинетика полимеризации ДЭАЭА и ДБАЭА в массе в присутствии ДАК полярографическим методом. Рассчитана общая энергия активации процесса полимеризации эфиров, равная для первого  $19,20 \pm 0,24$ , а для второго —  $17,82 \pm 0,25$  ккал/моль.

Институт химии  
АН УзбССР

Поступила в редакцию  
23 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3179532, 1965; Chem. Abstrs., 63, 3169, 1965; Пат. США 2949445, 1960; Chem. Abstrs., 55, 3091, 1961; Пат. США 2879178, 1959; Chem. Abstrs., 53, 12724, 1959.
2. М. Н. Боброва, А. Н. Матвеева, Ж. общ. химии, 26, 1857, 1956.
3. В. Matyska, K. Klier, Collect. Czechoslov. chem. Communic, 21, 1592, 1956.
4. Я. И. Турьян, Ф. К. Игнатьева, М. А. Коршунов, Ж. общ. химии, 11, 2405, 1968.
5. В. Д. Безуглы, Ю. И. Пономарев, Ж. аналит. химии, 20, 505, 1965.
6. J. Rech, Collect. Czechoslov. chem. Communic, 6, 126, 1934.
7. Ю. П. Пономарев, В. Д. Безуглы, Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, Изд-во ИРЕА, 1966, вып. 5, стр. 156.
8. Л. В. Мальцева, Узб. химич. ж., 1969, № 2, стр. 56.

УДК 541.64:678-1:678.744

## ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ АКРИЛОНИТРИЛА И ХЛОРАНГИДРИДОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ ПРИ ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

C. A. Ростовцева

Введение реакционноспособных групп в макромолекулу полиакрилонитрила (ПАН) позволяет получать волокнообразующие сополимеры и волокна на их основе, выгодно отличающиеся от обычных полиакрилонитрильных своей лучшей накрашиваемостью и гидрофильностью, а также возможностью модификации за счет высокореакционных групп.

Настоящее исследование посвящено синтезу сополимеров акрилонитрила (АН), содержащих реакционноспособные хлорангидридные группы, и имеет целью определение относительных активностей для этих пар мономеров и изучение состава сополимера в зависимости от состава исходной смеси.