

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.

## Экспериментальная часть

Акрилонитрил — технический, стабилизированный гидрохиноном, продукт освобождали от стабилизатора встряхиванием в течение 30—40 мин. с 0,5%-ным раствором NaOH, промывали водой, сушили хлористым кальцием и дважды перегоняли; т. кип. 77°,  $d_4^{20}$  0,8057,  $n_D^{20}$  1,3912.

Хлорангидрид акриловой кислоты (ХАК) синтезировали перегонкой смеси акриловой кислоты (3 моля) и хлористого бензоила (6 молей) [1]. Дистиллят собирали в приемнике с 0,5 г гидрохинона. При достижении 85° перегонку прекращали; отобранный фракция имела т. кип. 96°.

Динитрил азотизомасляной кислоты, применявшийся в качестве инициатора, перекристаллизовывали из метанола.

Азот технический из баллона очищали пропусканием последовательно через медноаммиачный раствор, раствор пирогаллола и 10%-ный раствор серной кислоты для удаления следов аммиака; сушили хлористым кальцием и цеолитом.

Сополимеризацию проводили в ампулах. После загрузки ампулы охлаждали с помощью твердой углекислоты с ацетоном, вакуумировали и заполняли азотом.

Сополимеризацию в среде бензола можно считать гомогенной, так как при содержании хлорангидрида в исходной смеси более 0,2 мол. доли наблюдается получение растворимого в бензоле сополимера. Сополимеризацию вели до небольших степеней превращения. В случае гомогенной сополимеризации продукты высаживали в петролейный эфир и отфильтровывали, промывали гексаном на фильтрах Шотта и сушили в вакуум-эксикаторах над  $P_2O_5$ .

Состав рассчитывали по содержанию азота, определенного по методу Кельдая [2].

Для расчета констант использовали дифференциальное уравнение

$$\frac{dM_1}{dM_1} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1^{cp}}{M_2^{cp}} \frac{r_1 M_1^{cp} + M_2^{cp}}{r_2 M_2^{cp} + M_1^{cp}},$$

где  $K = \frac{r_1 M_1^{cp} + M_2^{cp}}{r_2 M_2^{cp} + M_1^{cp}}$ .

Для каждого опыта определяли  $K$  и строили прямую  $r_1 = f(r_2)$ . Константы  $r_1$  и  $r_2$  определяли по области пересечения прямых.  $K$  определяли из уравнения

$$\frac{m_1}{m_2} = K \frac{M_1^{cp}}{M_2^{cp}}, \quad \text{где } M_1^{cp} = \frac{M_1^0 + M_1^k}{2} \quad \text{и } M_2^{cp} = \frac{M_2^0 + M_2^k}{2}$$

### Результаты и их обсуждение

Составы сополимеров АН с хлорангидридом акриловой кислоты (ХАК), полученные экспериментальным путем, почти полностью соответствуют содержанию мономеров в исходной смеси, тогда как состав сополимера АН с хлорангидридом метакриловой кислоты (ХАМК) существенно отличается от состава исходной смеси; в последнем случае сополимер более обогащен хлорангидридом, что свидетельствует о влиянии метильной группы на реакционную способность мономера.

Составы сополимеров, полученных в бензole, незначительно отличаются от составов сополимеров, полученных в среде гексана; это подтверждает утверждение о том, что в большинстве случаев состав сополимеров не зависит от природы реакционной среды [3].

Константы сополимеризации для указанных пар мономеров при 50°, найденные графически, приведены ниже:

$$r_1 = 1,0 \pm 0,25; \quad r_2 = 1,2 \pm 0,25 \quad (\text{бензол}, M_1 = \text{ХАК}, M_2 = \text{АН})$$

$$r_1 = 1,0 \pm 0,25; \quad r_2 = 1,3 \pm 0,25 \quad (\text{гексан}, M_1 = \text{ХАК}, M_2 = \text{АН})$$

$$r_1 = 2,6 \pm 0,30; \quad r_2 = 0,4 \pm 0,10 \quad (\text{гексан}, M_1 = \text{ХАМК}, M_2 = \text{АН})$$

$$r_1 = 2,8 \pm 0,40; \quad r_2 = 0,35 \pm 0,05 \quad (\text{бензол}, M_1 = \text{ХАМК}, M_2 = \text{АН})$$

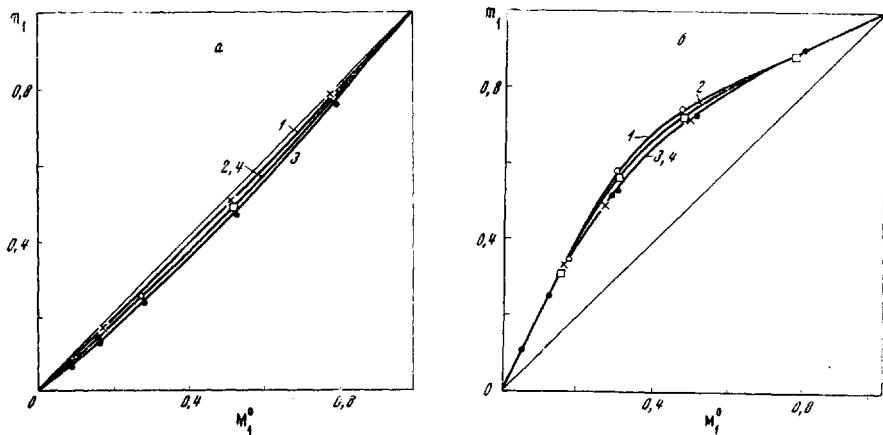
На рисунке представлены зависимости между составом мономерной смеси и составом сополимера, рассчитанные с использованием полученных констант сополимеризации по дифференциальному уравнению Майо и Льюиса [4] для различных температур и сред, которые полностью совпадают с кривыми, проведенными по экспериментальным точкам. Они подтверждают еще раз, что состав сополимеров в большинстве случаев

не зависит от реакционной среды и температуры [5—7], а наличие  $\text{CH}_3$ -группы в  $\alpha$ -положении к двойной связи заметно увеличивает реакционную способность двойной связи соответствующего хлорангидрида [8].

Константы сополимеризации при  $70^\circ$ , рассчитанные графически для указанных пар мономеров, лежат в пределах

$$\begin{aligned} r_1 &= 0,85 \pm 0,12; \quad r_2 = 1,20 \pm 0,06 \text{ (гексан, } M_1 = \text{ХАК, } M_2 = \text{AH)} \\ r_1 &= 0,9 \pm 0,20; \quad r_2 = 1,00 \pm 0,15 \text{ (бензол, } M_1 = \text{ХАК, } M_2 = \text{AH)} \\ r_1 &= 3,25 \pm 0,25; \quad r_2 = 0,38 \pm 0,02 \text{ (бензол, } M_1 = \text{ХАМК, } M_2 = \text{AH)} \\ r_1 &= 2,9 \pm 0,10; \quad r_2 = 0,40 \pm 0,02 \text{ (гексан, } M_1 = \text{ХАМК, } M_2 = \text{AH)} \end{aligned}$$

Произведения  $r_1 r_2$  для обеих температур и указанных пар мономеров в пределах точности эксперимента равны единице, из чего следует, что



Зависимость между составом мономерной смеси и составом сополимеров: *a* — АН + ХАК; *б* — АН + ХАМК

Условия сополимеризации: 1, 3 — при  $70^\circ$ ; 2, 4 — при  $50^\circ$ ; 1, 2 — в бензоле, 3, 4 — в гексане;  $M_1^0$  — мольная доля хлорангидридов кислот в исходной смеси,  $m_1$  — в сополимере

данные пары мономеров не имеют склонности к чередованию, и мономерные звенья располагаются вдоль цепи совершенно хаотически.

Известно, что с помощью полуэмпирической схемы Алфрея — Прайса [9] константы сополимеризации определяются специфическими для каждого мономера резонансным ( $Q$ ) и полярным ( $e$ ) факторами

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]; \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

Принимая для акрилонитрила [10] значение  $Q_2 = 0,60$  и  $e_2 = +1,20$ , можно вычислить параметры  $Q_1$  и  $e_1$  для данных пар мономеров. Для хлорангидрида акриловой кислоты  $Q_1 = 0,47$ ;  $e_1 = +1,20$ , а для хлорангидрида метакриловой  $Q_1 = 1,6$ ;  $e_1 = +1,20$ . Равенство между  $e_1$  и  $e_2$  следует из равенства  $r_1 r_2 = 1$ , так как

$$r_1 \cdot r_2 = e^{-e(e_1 - e_2)^2}$$

Из полученных  $Q_1$  и  $e_1$  следует, что группа  $\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  в молекулах хлорангидридов акриловой и метакриловой кислот по полярности эквивалентна.

группе CN. Для хлорангидрида акриловой кислоты резонансный фактор  $Q_1$  несколько меньше, чем  $Q_2$ , что свидетельствует о некотором уменьшении сопряжения группы — с двойной углерод-углеродной связью по сравнению с сопряжением между группой CN и двойной связью.

Резонансный фактор хлорангидрида метакриловой кислоты значительно больше резонансного фактора хлорангидрида акриловой кислоты и  $Q_2$ .

### Выводы

1. Установлено, что состав сополимеров хлорангидрида акриловой кислоты и акрилонитрила при всех отношениях этих мономеров соответствует составу исходной смеси и не зависит от среды и температуры.

2. Введение метильной группы в молекулу хлорангидрида резко увеличивает реакционную способность хлорангидрида. Состав сополимера акрилонитрила с хлорангидридом метакриловой кислоты обогащен хлорангидридом и также не зависит от среды и температуры.

3. Определены константы сополимеризации для названных пар мономеров при температурах 50 и 70° в среде бензола и гексана.

4. Вычислены резонансный ( $Q_1$ ) и ( $e_1$ ) полярный факторы: для хлорангидрида акриловой кислоты  $Q_1 = 0,47$ ;  $e_1 = +1,20$ ; для хлорангидрида метакриловой кислоты  $Q_1 = 1,6$ ;  $e_1 = +1,20$ .

Ленинградский институт  
текстильной и легкой промышленности  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
23 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Stempel, R. P. Gross, R. P. Mariella, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 2299, 1953.
2. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, Н. М. Николаева, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1965.
3. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
4. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1554, 1944.
5. R. Schulz, H. Fath, W. Kerg, Makromolek. Chem., **28**, 197, 1958.
6. F. Lewis, I. Young, J. Polymer Sci., **54**, 44, 1961.
7. С. А. Ростовцева, Е. С. Роккин, А. И. Езрилев, Высокомолек. соед., **B9**, 289, 1967.
8. V. Gröbe, H. Reichert, W. Marschin, Faserforsch. und Textiltechn., **15**, 464, 1964.
9. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., **2**, 101, 1947.
10. L. Young, J. Polymer Sci., **54**, 44, 1961.

УДК 541.6:678.742

## СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕН — ЦЕРЕЗИН

*Р. А. Бычков, Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов*

Одним из перспективных методов модификации свойств полимеров является формование изделий из смеси полимеров. На процесс формования и на свойства получаемых из смеси полимеров изделий существенное влияние оказывает их совместимость, поэтому вопрос о совместимости и свойствах смесей полимеров привлекает внимание исследователей [1—3].

Как известно, совместимость полимеров с низкомолекулярными веществами применительно к явлению пластификации изучена достаточно полно. В то же время совместимость полимер — полимер практически не