

## Выводы

- Синтезированы не описанные в литературе гидроксилсодержащие эфиры с симметричным триазиновым циклом и олигоэфиракрилаты на их основе.
- Исследованы реакции диолов симметричного триазина с дикарбоновыми кислотами и реакции гидроксилсодержащих эфиров с метакриловой кислотой.
- На основе синтезированных олигоэфиракрилатов получены полимеры, обладающие повышенной термостойкостью.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
30 VI 1971

## ЛИТЕРАТУРА

- Д. Ф. Кутепов, Пласт. массы, 1970, № 12, 43.
- А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
- З. Н. Пазенко, Т. Н. Лебедева, Укр. химич. ж., 30, 66, 1964.
- Б. П. Воробьев, Д. Ф. Кутепов, Э. С. Жук, Авт. свид. 239345, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 11, 38.
- Б. П. Воробьев, Диссертация, 1970.
- Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кипорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1962, стр. 344.
- Л. Н. Шутер, О. Ю. Гординский, Ж. аналит. химии, 13, 150, 1958.
- Т. Н. Кацерина, Л. С. Калинина, Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1963, стр. 65.
- И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, изд-во «Высшая школа», 1959, стр. 71.

УДК 541.64:547.391

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТИРИЛА С 1-НИТРОПРОПЕНОМ-1 НА ИНИЦИATORAХ СВОБODНО-РАДИКАЛЬНОГО ТИПА

*B. П. Алания, Е. Г. Горлов*

Данная работа посвящена изучению некоторых закономерностей сополимеризации 1-нитропропена-1 (НП) с акрилонитрилом (АН) на инициаторах свободно-радикального типа. Исследования такого рода представляют интерес в связи с тем, что небольшие количества нитрогрупп, введенных в поли-АН-волокно, значительно улучшают его окраску при использовании катионных красителей, не ухудшая его текстильных свойств.

### Экспериментальная часть

АН промывали 0,1 н. раствором NaOH для удаления гидрохинона и водой, сушили сернокислым магнием и отгоняли на колонке фракцию с т. кип. 77—78°. НП получали по методике [1].

Чистоту мономеров контролировали газожидкостной хроматографией.

Гептан абсолютизировали над металлическим натрием, отгоняли фракцию с т. кип. 98—99° и хранили в атмосфере аргона. Инициаторы — перекись бензоила (ПБ) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК).

Сополимеризацию проводили супензионным методом в гептане при 75° в стеклянном реакторе при перемешивании в атмосфере аргона. В продутый аргоном термостатированный реактор загружали гептан, мономеры и инициатор. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Суммарная концентрация мономеров составляла 15—30 вес.%, концентрация инициатора — 1—4 вес.%, исходное соотношение мономеров (АН : НП) меняли от 60 : 1 до 1 : 1. Реакцию проводили при 60—78°. По истечении определенного времени реакцию прерывали, полученный сополимер переосаж-

дали из 2%-ного раствора диметилформамида (ДМФА) водой и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Сополимеры представляли собой порошки от белого до светло-желтого цветов, хорошо растворимые в ДМФА и диметилсульфоксиде. О составе сополимеров судили по содержанию в них АН, определяемого омылением нитрильных групп 54%-ной  $H_2SO_4$ .

### Обсуждение результатов

Данные турбидиметрического титрования и фракционирования полученных полимеров свидетельствуют об образовании сополимеров. Из рис. 1 следует, что начальная скорость сополимеризации  $w_n$  падает с увеличением содержания НП в мономерной смеси. Снижение общей скорости объясняется, по-видимому, стерическими затруднениями и эффектом сопряжения. НП можно отнести к 1,2-дизамещенным этиленам, которые или не

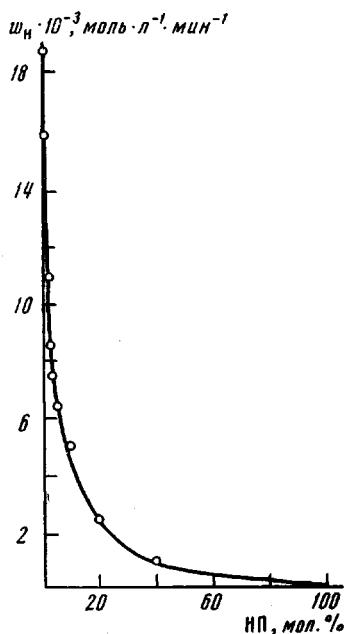
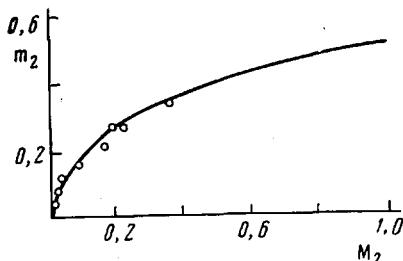


Рис. 1. Зависимость  $w_n$  от концентрации НП при 75°, [ДАК] = 2%, суммарная концентрация мономеров 20%

Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси при концентрации мономеров 20 вес. %, [ДАК] = 2%. Сплошная линия — вычисленная кривая, точки — экспериментальные данные.  $M_2$  и  $m_2$  — мол. доли НП в исходной смеси и в сополимере соответственно



гомополимеризуются вообще, или их полимеризация протекает с очень малой скоростью. Эффект сопряжения обусловливает высокую реакционноспособность НП и низкую реакционноспособность его радикала. Нитрогруппа не ингибирует полимеризацию АН [3].

Изучение изменения характеристической вязкости и весового состава образующихся сополимеров в зависимости от конверсии мономеров проводили гравиметрическим методом. Некоторые полученные результаты приведены в табл. 1, откуда следует, что по мере увеличения конверсии содержание НП в сополимере уменьшается.

Для вычисления относительных констант сополимеризации АН с НП сополимеризацию проводили до глубины превращения 3–5 вес. % при 75°, суммарной концентрации мономеров 20 вес. % и концентрации инициатора 2 вес. %. Константы сополимеризации, вычисленные по методам Майо [4] и Файнемана [5], приведены в табл. 2.

Из вычисленных констант сополимеризации следует, что каждый мономер предпочтительнее реагирует с другим радикалом, и НП не присоединяется к «своему» радикалу.

Подставляя значения  $r_1 = 0,44$  и  $r_2 = 0$  в уравнение состава сополимера, получим расчетную кривую состав сополимера — состав мономерной смеси (рис. 2).

Видно, что экспериментальные точки хорошо совпадают с теоретически построенной кривой. Начальная скорость реакции зависит от начальной концентрации инициатора в степени 0,5 (бимолекулярный обрыв); от концентрации мономеров скорость реакции зависит в степени 1,5.

Энергии активации, вычисленные по уравнению Аррениуса, в диапазоне температур 60–78° составили при использовании ДАК  $15,6 \pm 0,5$  и ПБ  $21,2 \pm 0,5$  ккал/моль соответственно.

Таблица 1

**Зависимость изменения состава сополимера  
от конверсии  
(25 вес.% НП в исходной смеси)**

Выход сополимера, вес. %	Содержание звеньев НП в сополимере, вес. %	[η], дл/г, 25°
7,5	30,0	0,27
10,0	29,9	0,30
32,0	28,9	0,48
50,0	26,1	0,57
72,0	25,8	0,60

Таблица 2

**Константы сополимеризации АН с НП**

Инициатор	Метод Майо		Метод Файнемана	
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
ПБ	$0,44 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,03$	$0,00 \pm 0,01$
ДАК	$0,43 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,01$

Изучение реакции сополимеризации показало возможность получения высокомолекулярных сополимеров АН с различным содержанием НП (до 50 мол. %). Из данных ИК-спектров можно сделать вывод о том, что НП вступает в реакцию сополимеризации по кратной связи углерод – углерод. Рентгенограммы показали, что у сополимеров, содержащих до 20 вес. % НП, структура остается та же, что и у поли-АН.

Из термомеханических данных следует, что при введении в сополимер до 10–15 вес. % НП температура стеклования  $T_c$  остается практически той же, что и у поли-АН; с увеличением доли НП до 35–40 вес. %  $T_c$  уменьшается до 65°. При 350° деформация сополимеров при периодической нагрузке 88 кГ/см<sup>2</sup> достигает 70–80%.

### Выходы

1. Показана возможность сополимеризации акрилонитрила (АН) с 1-нитропропеном-1 (НП) с введением до 50 мол. % НП в сополимер на инициаторах свободно-радикального типа.

2. Относительные константы сополимеризации АН и НП равны  $r_1 = 0,44 \pm 0,02$ ,  $r_2 = 0$  соответственно.

Московский институт нефтехимической  
и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию  
9 VII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, В. П. Алания, З. А. Макарова, Докл. АН СССР, **131**, 1359, 1960.
2. Н. В. Михайлов, Коллоидн. ж., 18, 717, 1956.
3. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 35, 2736, 1960.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1954, 1944.
5. M. Fine man, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.