

7. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., А13, 2035, 1971.  
 8. G. M. Saidel, S. Katz, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1149, 1968.  
 9. R. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.  
 10. S. Katz, G. M. Saidel, Amer. Inst. Chem. Engng. J., 13, 319, 1967.

УДК 541.64 : 547 / 39

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

*М. А. Бейноравичюс, Г. И. Баёрас, И. И. Восилюс*

Водорастворимость двойных сополимеров акрилонитрила (АН) или метакрилонитрила (МАН) с акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислотами зависит не только от их состава, числа нейтрализованных COOH-групп, но и от степени сополимеризации [1], поэтому при синтезе таких сополимеров необходимы количественные исследования реакции сополимеризации.

Некоторые закономерности синтеза водорастворимых сополимеров АН с АК и МАК при 50° сообщались нами ранее [2, 3].

Цель данной работы — исследование влияния различных температур на скорость сополимеризации АН с АК и МАК, на состав получаемых сополимеров и на их растворимость в водно-щелочных растворах.

### Экспериментальная часть

После очистки обычными методами исходные вещества имели следующие показатели: АН — т. кип. 76,5—77°,  $n_D^{20}$  1,3925; АК — т. кип. 41°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4215; МАК — т. кип. 45°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4312; диметилформамид (ДМФА) — т. кип. 153°; динитрил азодизомасляной кислоты (ДАК) — т. пл. 101—102°; диоксан — т. кип. 101°,  $n_D^{20}$  1,4224.

Сополимеризацию АН с АК проводили в диоксане, а АН с МАК в ДМФА с концентрацией мономеров в реакционной смеси 25% при 60, 70 и 80°. Количество ДАК — 0,75, 1,00 и 1,25% от веса мономеров. Заданное содержание АН в сополимерах 40, 50 и 60 мол.%. При сополимеризации АН с АК глубина превращения мономеров составляла 60—80%, а в случае АН с МАК — 30%, после чего добавляли рассчитанное количество более реакционноспособного мономера (МАК). Расход мономеров в ходе реакции определяли по коэффициенту преломления реакционной смеси. Таким образом получены сополимеры, обладающие малой неоднородностью по составу [2]. За степень неоднородности сополимера по составу принимали отношение максимального состава к минимальному  $(dM_1/dM_2)_{\max} / (dM_1/dM_2)_{\min}$  [4]. Методика синтеза подробно описана ранее [3].

### Результаты и их обсуждение

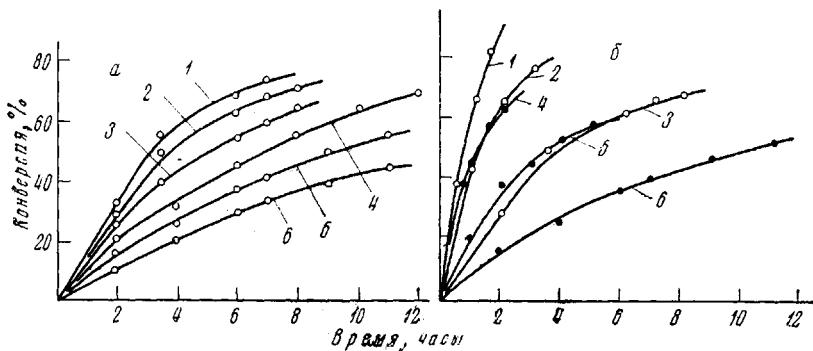
Как показывают экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, повышение температуры реакции от 60 до 80° не приводит к значительному отклонению состава получаемых сополимеров от рассчитанных величин. Это, по-видимому, можно объяснить малым влиянием температуры (в исследуемом интервале) на величины относительных активностей АК и МАК при сополимеризации в полярных растворителях [5]. Влияние температуры на состав сополимеров оказывается заметным лишь при  $0,1 > r > 10$  [6], в то время как в нашем случае значения констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  сравнительно близки и находятся в пределах 0,35—1,06.

Полученные сополимеры АН с АК и МАК независимо от температуры синтеза хорошо растворяются в водно-аммиачном растворе.

Результаты исследования скорости превращения мономеров в зависимости от температуры реакции, состава реакционной смеси (рисунок) и

содержания ДАК показали, что повышение содержания АК, МАК и ДАК в реакционной смеси, а также температуры приводит к возрастанию суммарной скорости сополимеризации.

На основании полученных данных по тангенсу угла наклона кривых зависимости конверсии мономеров от продолжительности сополимеризации определяли начальные скорости реакции  $v_0$ .



Зависимость конверсии мономеров при сополимеризации АН с АК в диоксане (1—3) и АН с МАК в ДМФА (4—6) от заданного состава мономерной смеси (а) и температуры (б) при [ДАК] = 1%:

а — 60°, [АН], мол. %: 1, 4 — 40, 2, 5 — 50 и 3, 6 — 60; б — соотношение мономеров: 50 : 50, мол. %; T, °C: 1, 4 — 80; 2, 5 — 70 и 3, 6 — 60

Из расчетных данных, представленных в табл. 2, видно, что повышение температуры реакции от 50 до 80° приводит к значительному росту  $v_0$  как в случае сополимеризации АН с АК, так и с МАК. Значения  $v_0$  во всех случаях значительно выше при сополимеризации АН с АК.

Исходя из значений  $v_0$  при различных температурах, по зависимости  $v_0$  от  $1/T$  [7] рассчитаны значения кажущейся энергии активации  $E_a$  при различных соотношениях АН с АК и МАК. Энергия активации изменяется прямолинейно в зависимости от содержания кислоты в реакционной смеси. Наименьшей энергией активации характеризуется система АН с АК при соотношении мономеров 40 : 60 мол. % (17,6 ккал/моль), а наибольшей — АН с МАК при 60 : 40 мол. % (25,8 ккал/моль).

Таблица 1  
Расчетные и экспериментально определенные составы сополимеров  
АН с АК и МАК \*

T, °C	Рассчитанный начальный сос- тав сополимера, мол. %		Сополимеры АН с АК		Сополимеры АН с МАК			
	АН	кислота	содержание азота (по Кьелдалю), %	состав, мол. %	состав, мол. %	АН		
			АН	АК		МАК		
60	60	40	13,10	57,2	42,8	12,90	60,8	39,2
	50	50	11,30	50,4	49,6	10,09	50,1	49,9
	40	60	9,19	42,0	58,0	8,62	44,0	56,0
70	60	40	13,94	60,3	39,7	13,14	61,7	38,3
	50	50	11,85	52,5	47,5	10,10	50,1	49,9
	40	60	9,39	42,9	57,1	8,66	44,2	55,8
80	60	40	13,91	60,2	39,8	13,30	62,2	37,8
	50	50	11,67	51,8	48,2	10,36	51,2	48,8
	40	60	9,34	42,7	57,3	8,45	43,3	56,7

\* Содержание ДАК в реакционной смеси 1%.

Таблица 2

**Зависимость начальной скорости сополимеризации АН с АК и МАК  
от температуры реакции и заданного состава сополимеров**

T, °C	АН : АК, мол. %			АН : МАК, мол. %		
	60 : 40	50 : 50	40 : 60	60 : 40	50 : 50	40 : 60
	$v_0 \cdot 10^4$ , моль/л·сек					
50 *	0,57	0,72	0,84	0,26	0,32	0,39
60	1,42	1,56	1,74	0,52	0,78	0,97
70	4,10	4,79	5,01	1,56	1,96	2,11
80	7,52	8,46	9,15	4,80	5,56	6,17

\* Для расчета  $v_0$  при 50° использовали данные [3].

Из сказанного выше следует, что повышение температуры от 50 до 80° практически не влияет на состав получаемых сополимеров и на их растворимость в водно-аммиачном растворе, поэтому с целью сокращения продолжительности реакции сополимеризации АН с АК в диоксане и АН с МАК в ДМФА целесообразно реакцию проводить при температуре 70–80°.

Вильнюсский государственный  
университет им. В. Капускаса

Поступила в редакцию  
22 XI 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schröder, Пат. ФРГ 1247 517, 1968; РЖХим, 1969, 6С993П.
2. М. А. Бейнорович, Г. И. Баэрас, Сб. Полимерные материалы и их исследование, вып. 12, Каунас, 1971, стр. 71.
3. Г. И. Баэрас, М. А. Бейнорович, Научные труды ВУЗов ЛитССР, Химия и химич. технология, 14, 243, 1972.
4. Л. Д. Мазо, А. И. Агеев, А. И. Езрилев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., Б13, 565, 1971.
5. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Высокомолек. соед., А12, 553, 1970.
6. K. F. O'Driscoll, J. Macromolec. Sci., A3, 307, 1969.
7. Д. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 50.

УДК 541.64:536.4

#### К МЕХАНИЗМУ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

**Г. А. Разуваев, Л. В. Хохлова, Б. Б. Троицкий,  
З. Б. Дубова**

Основным летучим продуктом (> 90%) термического распада поливинилацетата (ПВА) в вакууме при 200–300° является уксусная кислота [1–3]. Однако влияние ее (а также других кислот) на термический распад ПВА не изучали. Механизм распада полимера не установлен.

В работе изучено влияние ряда кислот с различными константами диссоциации на реакцию термического деацетилирования ПВА, а также влияние добавок — ингибиторов свободно-радикальных процессов.

ПВА получали полимеризацией винилацетата в растворе в бензоле с перекисью бензоила. Вещества, используемые в качестве добавок, очищали от примесей по известным методикам.