

к смеси 92,4 г KOH и 7,8 мл Br₂ в 600 мл воды при 0°. Реакционную смесь оставляли на ночь. После добавления 270 мл 48%-ной бромистоводородной кислоты раствор выпаривали в вакууме на водяной бане досуха. Остаток обрабатывали 225 мл воды и отфильтровывали. Фильтрат (рН 1) нагревали в запаянных трубках при 180–190° в течение 2 час. Затем содержимое ампул выпаривали досуха в вакууме, остаток экстрагировали этанолом (при нагревании). Экстракт обрабатывали избытком анилина при перемешивании для осаждения аминокислоты, последнюю перекристаллизовывали из 50%-ного спирта. Выход 50%, т. пл. 281–285°, C₂H₈NO₃P.

М А Ф К. В колбу, снабженную мешалкой, двумя капельными воронками и термометром, загружали 12,5 г (0,1 моля) АФК, 66 мл 3 н. раствора NaOH (0,2 моля). К образовавшемуся раствору натриевой соли АФК, охлажденному до 0°, вводили попаременно 13,5 мл хлорангидрида метакриловой кислоты (20%-ный избыток) и 2 н. раствор NaOH так, чтобы pH было равно 9–10. Затем из реакционной смеси,нейтрализованной до pH 7, отгоняли в вакууме воду, а сухой остаток экстрагировали спиртом. После удаления спирта получали МАФК в видеmono-Na-соли, которую переводили в кислоту путем пропускания водного раствора через катионит; выход 75%, т. пл. 145°.

Найдено, %: С 33,24; Н 5,81; N 7,15. C₆H₁₁NO₃NaP. Вычислено, %: С 33,49; Н 5,65; N 7,24.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Пудовик, Ж. органич. химии, 22, 462, 1952.
2. J. Finkelstein, J. Chem. Soc., 68, 2397, 1946.

УДК 541.64:547 (39+37)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛОКСИ-2-ЭТОКСИЭТАНА И АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

O. Н. Михантьева, B. B. Михантьев

В ряде работ [1, 2] показано, что образование комплексов исходных мономеров с другими веществами может быть использовано в качестве эффективного средства химической активации мономеров и управления полимеризационными процессами. При этом влияние комплексообразователя на скорость процесса сводится не только к изменению скорости образования инициирующих радикалов и самого механизма инициирования, но и к увеличению вероятности продолжения кинетической цепи в результате реализации особых стерических условий для реакции мономеров и радикалов, являющихся лигандами одного координационного комплекса.

Цель настоящего исследования — изучение сополимеризации 1-винилокси-2-этоксиэтана (ВЭЭ) [3] и акрилонитрила (АН) при УФ-облучении в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и комплексообразователя ZnCl₂. Для доказательства факта образования сополимеров был использован метод селективной экстракции, надежность которого подтверждалась количественным разделением искусственно приготовленной смеси гомополимеров винилового эфира и АН. Увеличение содержания ВЭЭ в реакционной смеси уменьшало выход сополимера, звенья которого при этом оставались обогащенными АН (таблица).

В процессе сополимеризации под действием УФ-облучения, по-видимому, возникали пиридиноидные структуры за счет перестройки нитрильной

группы в группу $\text{>} \text{C}=\text{N}-$. При этом образовывались содержащие сопряженные связи $\text{C}=\text{N}$ циклы, закрепленные с одной стороны спивкой, а с другой — водородным мостиком между двумя иминогруппами [4]. В пользу этого свидетельствует увеличение интенсивности окраски продукта в ходе реакции и анализ ИК-спектров ($1635 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C}=\text{N}-}$; $1580 \text{ см}^{-1} - \delta_{\text{N-H}}$; 3161 и $3291 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{N-H}}$), причем характер полос поглощения указывает на то, что все иминогруппы существуют в ассоциированном состоянии.

**Сополимеризация ВЭЭ и АН при глубоких конверсиях в присутствии
хлористого цинка и УФ-облучения**

([ПВ] = 2 вес. %, 45° , [ВЭЭ] : [ZnCl₂] = 2 : 1 (моля))

Соотношение исходных мономеров, мол. %		Время, мин.	[η], дЛ/г (20° , бензол)	Выход, %	Среднее содержание N в сополимере, %	Состав сополимера, мол. %		Т. разм-мягч., $^\circ\text{C}$ *
ВЭЭ	АН					ВЭЭ	АН	
80	20	120	0,45	29	5,38	37,6	62,4	150
50	50	50	—	47	10,81	6,5	93,5	240
20	80	30	—	76	24,57	2,7	97,3	267

* Приводится нижняя граница температуры размягчения.

Способность к набуханию для полученных сополимеров оценивали по степени набухания (рис. 1).

Для оценки термостойкости синтезированных сополимеров использовали динамический и изотермический ТГА, данные которого, несмотря на ряд недостатков [5], могут служить как для качественного сравнения стабильности сополимеров, так и для определения некоторых кинетических параметров реакции их разложения. ТГА проводили на установке, в основе которой лежат весы непрерывного взвешивания. Скорость подъема температуры составляла 5 град/мин. Температуры контролировали термопарой хромель-капель, термо-ЭДС которой измеряли гальванометром типа М-253, предварительно проградуированным с помощью потенциометра Р-307. Температуры, при которых начиналась потеря в весе и затем достигалась определенная величина этих потерь (10, 20, 30 и 40%) для сополимера ВЭЭ : НАК с исходным мольным соотношением 1 : 1, оказались равными 150, 295, 390, 465 и 550°, а для сополимера с исходным мольным соотношением 1 : 4 — 200, 322, 435 и 550° соответственно. Диапазон рабочих температур для изотермического ТГА выбирали, исходя из данных динамического ТГА — подбирали температуры, при которых участки, относящиеся к разложению сополимеров, линейны. Увеличение содержания АН в сополимере снижало потерю в весе в условиях изотермического ТГА (рис. 2). По данным изотермического ТГА рассчитывали энергию активации термоокислительной деструкции (для сополимера [ВЭЭ] : [АН] = 1 : 1 $E = 14,4 \text{ ккал/моль}$, 1 : 4 — $16,8 \text{ ккал/моль}$). Ошибка в определении с учетом времени прогревания образца и возможных неточностей построения графика зависимости $\lg K = 1/T$ составляла 8–9 %.

Электропроводность γ , измеряли с помощью электрометра Е6-3. При изучении температурной зависимости удельной объемной электропроводности γ_v образец тренеровали под напряжением до получения воспроизведенных результатов как при нагревании образца, так и при охлаждении. Скорость изменения температуры — 2 град/мин. Температуру контролировали термопарой медь-константан, термо-ЭДС которой измеряли потенциометром типа Р-307. Определение температурной зависимости γ_v проводили вплоть до температур, при которых материал предварительно термообрабатывался. Это позволяло значительно ограничить влияние на результа-

ты измерений необратимых изменений структуры сополимера. Из рис. 3 видно, что с увеличением содержания в сополимере АН величина γ_v возрастала; на рисунке наблюдается характерный излом, после чего возрастает величина энергии активации электропроводности E_t'' (высокотемпературная область).

Рис. 1. Кривые набухания сополимеров при 20° и [ВЭЭ]: [АН] = 1:1 (1, 2), 1:4 (3, 4) в ацетоне (1, 3) и бензole (2, 4)

Рис. 2. Изаотермический ТГА сополимеров при [ВЭЭ]: [АН] = 1:1 (1-4), 1:4 (5-8) и температурах 400 (1, 5), 425 (2, 6); 450 (3, 7) и 475° (4, 8)

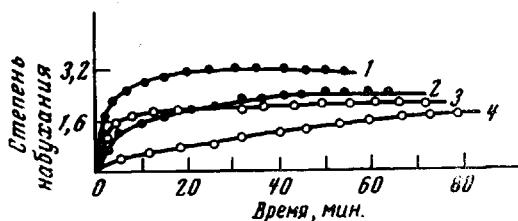


Рис. 1

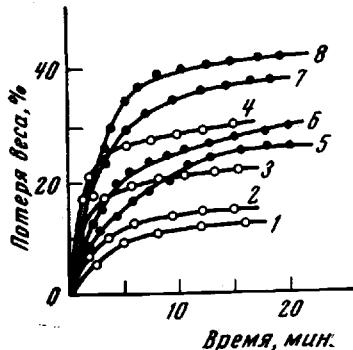


Рис. 2

Энергии активации для низкотемпературного (E_t') и высокотемпературного (E_t'') интервалов были соответственно равны для сополимеров с [ВЭЭ]:[АН] = 1:1 - $E_t' = 19,8$ и $E_t' = 23,5$; 1:4 - $E_t' = 22,4$ и $E_t'' = 31,7$ ккал/моль.

Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ получали при аналогичном методе охлаждения предварительно нагретых образцов; $\operatorname{tg} \delta$ определяли по методу замещения с внешним эталонным конденсатором. Ячейку с исследуемым веществом помещали в терmostатированную камеру. Точные показания

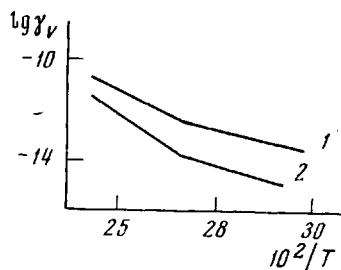


Рис. 3. Температурные зависимости удельной объемной электропроводности ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) для сополимеров при [ВЭЭ]: [АН] = 1:4 (1) и 1:1 (2)

Рис. 3

температуры снимали потенциометром Р-307. Резкий рост тангенса угла диэлектрических потерь в области 120–160° связан, вероятно, с увеличением сквозной проводимости исследуемых образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры, подвергнутые тщательной очистке и хроматографическому анализу на приборе ЛХМ-8М (содержание примесей не превышало 0,01%), имели следующие константы: ВЭЭ – т. кип. 124°, n_D^{20} 1,4130, d_4^{20} 0,8878; АН – т. кип. 78°, n_D^{20} 1,4224, d_4^{20} 0,7970.

В реакционный сосуд из кварцевого стекла помещали 0,1 моля (11,6 г) свежеперегнанного ВЭЭ, 0,1 моля (5,3 г) свежеперегнанного АН, 0,05 моля (6,8 г) безводного хлористого цинка марки ч.д.а. и 0,0338 г (2 вес.%) ПБ, трижды переосажденный из хлороформа метанолом, включали УФ-лампу и обогрев (45°). Процесс длился 50 мин. Образующуюся твердую массу экстрагировали 50 час. кипящим ацетоном.

Выделено 19 г (47%) светло-желтого порошка, имевшего т. размягч. 240–250°.

Найдено: N 10,81%.

Аналогично проводили сополимеризацию при исходных мольных соотношениях [ВЭЭ]:[АН]=1:4 и 4:1 (таблица).

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
11 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 229, 1967.
2. В. Ф. Корнильева, М. Н. Мастерова, Е. С. Гарина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, А. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A13, 1830, 1971.
3. Б. И. Михантьев, В. Б. Михантьев, О. Н. Михантьева, Сб. Мономеры. Химия и технология СК, Изд-во ВГУ, 1966, вып. 4, стр. 34.
4. Е. Б. Котин, Г. Н. Герасимов, А. Д. Абкин, А. А. Сулейманов, Высокомолек. соед., B14, 282, 1972.
5. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, В. М. Иванова, Высокомолек. соед., A12, 610, 1970.