

УДК 541.64:547.39

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА  
С  $\beta$ ,  $\beta'$ -ДИХЛОРВИНИЛАЦЕТАТОМ*Панунцева Т. Б., Стоцкий А. А., Мирскова А. Н.,  
Прокопович Н. Н., Макарский В. В., Воронков М. Г.*

Исследована сополимеризация акрилонитрила с  $\beta$ ,  $\beta'$ -дихлорвинилацетатом в среде диметилформамида и диметилсульфоксида; рассчитаны константы относительных активностей различными способами. Наряду с элементным анализом полученных сополимеров были сняты ИК-спектры образцов. Изучение кинетики сополимеризации и расчет скорости реакции позволили заключить, что конверсия изменяется прямо пропорционально времени сополимеризации. У полученных сополимеров была проверена волокнообразующая способность, позволяющая в дальнейшем на их основе формовать волокна с повышенными физико-механическими свойствами.

В последнее время много внимания уделяется созданию полимерных материалов, обладающих целым рядом таких ценных свойств, как повышенная хемостойкость, негорючесть, светостойкость, антимикробная активность, устойчивость к действию плесени и многие другие. Определенный интерес в этом отношении представляют сополимеры акрилонитрила (АН) с хлорсодержащими виниловыми мономерами.

Известны способы получения сополимеров на основе АН с винилхлоридом [1], винилиденхлоридом [1], с винилхлорацетатом и винилдихлорацетатом [2]. Полученные волокна на основе указанных сополимеров имеют довольно низкие физико-механические показатели: прочность на разрыв не превышает 25–26 км разрывной длины.

С целью введения хлора непосредственно в винильную группировку и

Таблица 1

Сополимеризация АН ( $M_1$ ) с ДХВ ( $M_2$ ) при различном исходном соотношении мономеров в среде ДМФ ( $65^\circ$ , ДАК – 0,5 вес. %)

$M_1$ мол. %	$M_2$	Время сополимеризации, ч	Выход сополимера, вес. %	Содержание азота в сополимере, вес. %	Содержание хлора в сополимере, вес. %	$m_1$	$m_2$
						мол. %	мол. %
98,23	1,77	1	31,5	26,45	Не обнаружен	—	—
		7	75,0	26,49	»	—	—
96,34	3,66	1	28,0	26,15	»	—	—
		7	65,2	26,32	»	—	—
89,77	10,23	1	25,0	25,86	1,34	97,87	2,13
		7	60,4	25,83	1,22	98,12	1,88
81,44	18,56	1	8,0	—	2,2	96,49	3,51
		7	32,0	—	2,45	96,07	3,93
74,52	25,48	1	6,5	—	2,94	95,3	4,70
		4	27,0	—	3,00	95,1	4,90
66,1	33,9	6	29,0	—	3,09	94,94	5,06
		1	6,0	—	3,78	93,67	6,33
49,36	50,64	4	21,0	—	3,71	93,96	6,04
		5	23,0	—	3,8	93,63	6,37
34,04	65,96	1	3,0	—	4,88	91,65	8,35
		4	11,0	—	5,815	89,6	10,4
		5	13,0	—	5,93	88,63	11,37
		7	17,0	—	6,96	88,4	11,60
		4	5,0	—	5,03	91,25	8,75
		7	8,0	—	8,7	82,8	17,2
			10,0	—	9,26	81,18	18,82

улучшения физико-механических показателей нами осуществлен синтез сополимера АН с  $\beta,\beta'$ -дихлорвинилацетатом [3] (ДХВ), не описанный ранее в литературе.

Сополимеризацию АН с ДХВ изучали в гомогенных условиях, в среде ДМФ и ДМСО, взятых в количестве 240 и 120%, с использованием инициатора ДАК в количестве 0,25–1 вес.%. Сополимеризацию проводили при 65 и 70° в течение 1–7 ч в зависимости от содержания ДХВ в исходной реакционной смеси. Чистый ДХВ не полимеризуется в данных условиях в течение суток.

С целью определения относительных активностей сополимеризацию АН с ДХВ осуществляли до неглубоких степеней превращения (3–7%). Со-

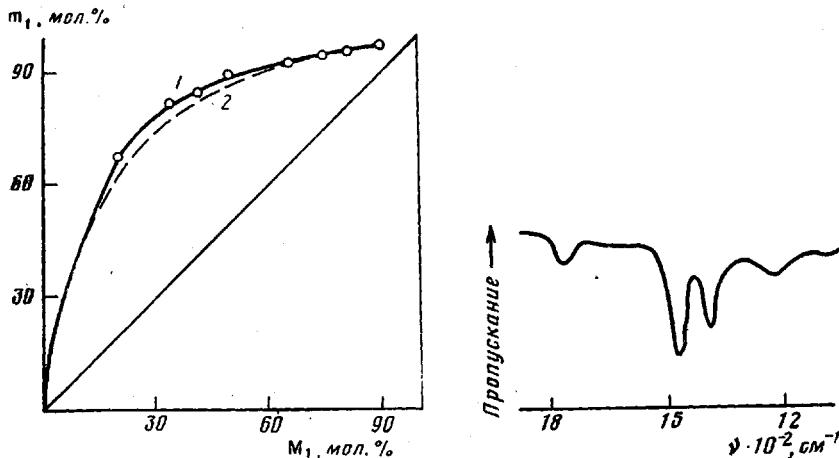


Рис. 1

Рис. 1. Экспериментальные (1) и расчетные (2) кривые зависимости состава сополимеров АН ( $M_1$ ) с ДХВ от состава мономерной смеси

Рис. 2. ИК-спектр сополимера АН с ДХВ

став полученного сополимера определяли из данных элементного анализа на хлор [4, 5]. Относительные активности  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывали графическим способом по методу Мягченкова – Френкеля [6] и Файнеманна – Росса [7]. Экспериментальные данные приведены в табл. 1. Сополимеризующаяся пара АН – ДХВ подчиняется уравнению Майо – Льюиса (при малых конверсиях).

Полученные относительные активности мономеров равны:  $r_1=5,6$ ;  $r_2=0,12$ .

Расчет констант сополимеризации по методу Файнеманна – Росса дал аналогичные результаты.

На рис. 1 приведена диаграмма состава сополимера в зависимости от состава исходной смеси. Экспериментальная и расчетная кривые близки. Это также свидетельствует о том, что найденные значения  $r_1$  и  $r_2$  достаточно точны. Найденные константы показывают, что скорость присоединения АН к «своему» и «чужому» радикалу гораздо больше, чем скорость присоединения к обоим видам радикалов.

Сополимеризация АН с ДХВ отличается интересной особенностью. Было замечено, что при незначительном содержании ДХВ в исходной смеси (от 1 до 9 мол.%) сополимер не образуется (по данным элементного анализа, в исследуемых образцах хлор не обнаружен), а содержание азота соответствует чистому ПАН. Сополимеризация начинается лишь при содержании ДХВ в исходной смеси выше 10 мол.%. При дальнейшем увеличении содержания ДХВ во всех случаях наблюдали преимущественное вхождение в сополимер АН. В то же время увеличение содержания ДХВ в исходной смеси снижает выход сополимеров и замедляет полимеризацию смеси мономеров: замедляющее действие возрастает по мере увеличения содержания ДХВ. Это, вероятно, можно объяснить тем, что при увеличении содержания ДХВ в исходной смеси все большую роль приобретает акт

переноса растущей полимерной цепи на ДХВ с образованием малореакционноспособного радикала, который почти не инициирует рост новых цепей и в то же время легко обрывает другие растущие радикалы.

Если сравнить наши данные с данными о поведении пары АН – винилацетат, имеющей близкие относительные активности, то можно отметить следующее: смеси приблизительно равных количеств этих мономеров сополимеризуются легко (конверсия за 2 ч составляет 45%), чего, к сожалению, не скажешь о паре АН – ДХВ. Смеси же, содержащие незначительное количество АН (до 5 мол. %), в аналогичных условиях не полимеризуются. Исследование влияния содержания АН на течение процесса сополимеризации показало, что АН замедляет полимеризацию смеси

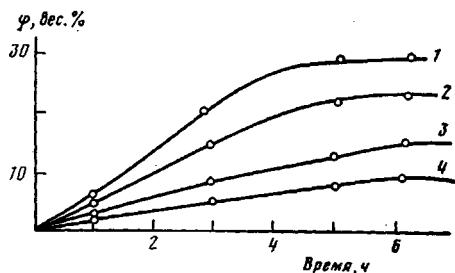


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выхода сополимера от продолжительности сополимеризации АН с ДХВ для смеси мономеров, содержащих 25,48 (1); 33,9 (2); 50,64 (3) и 65,96 мол. % ДХВ (4). Среда – ДМФ, 70°

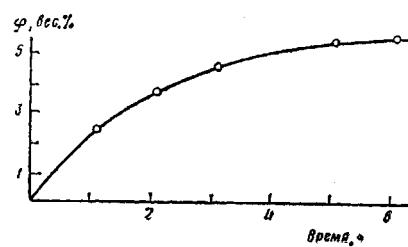


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость выхода сополимера от продолжительности сополимеризации АН с ДХВ в среде ДМСО при 70°; ДАК – 0,25%, ДХВ – 25,48 мол. %

мономеров АН – винилацетат и что это замедляющее действие увеличивается по мере уменьшения содержания АН в смеси мономеров до 1% [8]. Эта закономерность согласуется с результатами, полученными в процессе наших исследований.

В ИК-спектрах полученных образцов сополимеров наблюдали полосу поглощения в области 1760–1770  $\text{cm}^{-1}$ , характерную для валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  в сложных эфирах, содержащих электроноакцепторные заместители, и полосу поглощения в области валентных колебаний группы  $\text{C}=\text{O}$  1200–1240  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2).



Из приведенных ниже значений константы скорости передачи цепи на растворитель  $c_p$  можно сделать вывод о том, что наиболее благоприятный растворитель в этом плане – ДМСО.

Растворитель	ДМСО	ДМСО	ДМСО	ДМФ	ДМФ	ДМФ
$T$	30	50	50	50	50	60
$c_p \cdot 10^4$	0,47	0,11	0,29	2,70	2,83	4,04

Результаты выявленной зависимости конверсия – продолжительность сополимеризации в среде ДМФ представлены на рис. 3, в среде ДМСО – на рис. 4.

Из данных проведенных исследований можно сделать вывод, что выход продукта монотонно возрастает с увеличением продолжительности реакции; при прочих равных условиях за одно и то же время (5 ч) в среде ДМФ выход 32%, в среде ДМСО 54%. За этот период времени успевало образоваться основное количество сополимера и конверсия изменялась прямо пропорционально времени сополимеризации. Скорость сополимеризации, как следует из рассчитанных данных, остается постоянной в течение 4 ч (табл. 2), в то время как за оставшее время (3 ч) она снижается, что является результатом обогащения мономерной смеси менее реакционноспособным мономером. Как уже было отмечено выше, увеличение содержания ДХВ в исходной смеси мономеров снижает скорость сополимеризации и соответственно выход сополимеров.

Скорость сополимеризации вычисляли по формуле

$$v = \frac{P \cdot c}{100 \cdot \tau \cdot 3600} \left( \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right),$$

где  $P$  — выход сополимера, %;  $c$  — суммарная концентрация мономеров, моль/л;  $\tau$  — время сополимеризации, ч.

У полученных сополимеров были проверены волокнообразующие свойства, для чего при различном составе сополимеров были приготовлены пряильные растворы, которые в дальнейшем были подвергнуты формированию.

Волокна, полученные на основе указанных сополимеров, обладают по-

Таблица 2

Расчет скорости сополимеризации АН с ДХВ при различных составах мономерной смеси в среде ДМФ, при 65°

Исходное соотношение мономеров, мол.%		Общая концентрация мономеров, моль/л	Время, ч	Выход, %	$v \cdot 10^4$ , моль/л·с
АН	ДХВ				
74,52	25,48	3,63	1	6,5	0,66
			4	27,0	0,68
			5	27,5	0,56
			7	29	0,42
66,1	33,9	3,29	1	6,0	0,54
			4	20,0	0,53
			5	23,0	0,42
			7	24,0	0,30
49,36	50,64	2,86	1	3,0	0,24
			4	11,0	0,22
			5	13,0	0,21
			7	17,0	0,18
34,04	65,96	2,52	1	3,0	0,21
			4	8,0	0,14
			5	9,0	0,13
			7	10,0	0,1

вышенными физико-механическими показателями в сравнении с волокнами из чистого ПАН. Так, например, прочность полученных волокон колеблется в пределах 36–70 км разрывной длины при удлинении в 23–27 %, в то время как у волокон ПАН прочность редко превышает 30 км разрывной длины.

АН очищали от воды и ингибитора с помощью цеолита марки 5А. Мономер обрабатывали предварительно прокаленным при 350° цеолитом (10% от веса АН) при комнатной температуре и перемешивании в течение 6–8 ч. Далее цеолит отделяли и продукт перегоняли из колбы с дефлэгмататором длиной 50–60 см. Продукт: т. кип. 77,3°,  $d_4^{20}$  0,806 г/см<sup>3</sup> при 20°,  $n_D^{20}$  1,3912. ДХВ: т. кип. 38°/532 Па,  $d_4^{20}$  1,3454,  $n_D^{20}$  1,46440. ДМФ марки х. ч., перегнанный из колбы с дефлэгмататором:  $d_4^{20}$  0,9485,  $n_D^{20}$  1,4252. ДМСО марки х. ч.

ДАК очищали перекристаллизацией технического продукта из этанола, т. пл. 105°.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Роговин З. А. Основы химии и технологии производства волокон. 3-е изд. М.—Л.: Химия, 1965.
- Hart G. E., Gann P. W. Industr. Enghg Chem., 1953, v. 45, p. 2320.
- Атавин А. С., Миркова А. Н., Зорина Э. Д., Юринская З. В. А. с. 251566 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1969, № 28.
- Ушаков С. Н., Николаев А. Д. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1956, т. 11, с. 83.
- Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1964, с. 107.
- Мягченков В. А., Френкель С. Я. Успехи химии, 1968, т. 12, № 37, с. 2245.
- Finemann M. I., Ross S. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, p. 259.
- Conn W. R., Neher M. T. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, p. 355.

Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова  
Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию 18.VI.1980

ON THE COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE WITH  
 $\beta$ ,  $\beta'$ -DICHLOOROVINYL ACETATE

*Panuntseva T.B., Stotskit A.A., Mirskova A.N.,  
Prokopovitch N.N., Makarskti V.V., Voronkov M.G.*

S u m m a r y

The copolymerization of acrylonitrile with  $\beta$ - $\beta'$ -dichlorovinyl acetate in DMFA and DMSO media has been studied. The constants of relative activities were calculated by various methods. Besides the elementary analysis of copolymer products the IR-spectra of the samples were obtained. From the kinetic studies and calculation of the copolymerization rate the change of conversion in direct proportion to the copolymerization duration was concluded. The fiber-forming capacity of these copolymers was checked for the further formation of fibers on their basis with improved physico-mechanical properties.

---