

УДК 541(64+49):532.77:547.391.4

**РОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОМО- И
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОНИТРИЛА И АКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД — ВОДА**

*Баерас Г. И., Гусакова Г. В., Макушка Р. Ю.,
Роганова З. А., Смолянский А. Л.*

Методом ИК-спектроскопии изучено комплексообразование в системах ацетонитрил — диметилсульфоксид — вода, акриловая кислота — диметилсульфоксид — вода и метакрилонитрил — акриловая кислота — диметилсульфоксид — вода. Количественно оценено число молекул нитрила, вошедших в H-связь с водой, и молекул кислоты, вошедших в H-связь с диметилсульфоксидом при различном содержании воды в системах. Исследована кинетика радикальной полимеризации и сополимеризации метакрилонитрила и акриловой кислоты в растворах диметилсульфоксид — вода. Обсуждается влияние комплексообразования и состава среды на скорость этих реакций, а также на относительные активности сомономеров.

Известно, что электронодонорные растворители способны образовывать H-связь с акриловыми кислотами, тем самым уменьшая их реакционноспособность при гомо- и сополимеризации [1—5]. Исследование в области сополимеризации метакрилонитрила (МАН) с акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислотами в растворах оснований Льюиса и воды показали, что общая скорость сополимеризации и эффективная реакционноспособность сомономеров зависят от состава смешанного растворителя. На этом основании было сделано предположение об образовании различного рода комплексов между кислотой и растворяющей смесью [6—9]. С другой стороны, непредельные нитрилы тоже способны образовывать водородную связь с растворителями — электроноакцепторами [10, 11]. Возможность оценки доли каждого случая комплексования в реакционных системах имеет большое значение для регулирования параметров сополимеризации. Однако число прямых исследований такого рода комплексований между мономерами и растворителями мало [3, 12—15] для того, чтобы можно было судить о роли комплексования в сложных реакционных системах с использованием аprotонных и протонных растворителей.

В настоящей работе была предпринята попытка исследовать и по возможности количественно оценить комплексообразование в системе МАН — АК — ДМСО — H_2O и его роль при гомо- и сополимеризации МАН и АК.

МАН очищали кипячением в течение 6 ч в щелочном водном растворе $NH_2OH \cdot HCl$ (25 вес.% от количества МАН) с последующим промыванием дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушкой над $CaCl_2$ и перегонкой на ректификационной колонке. Отбирали фракцию с т. кип. 363—364 К, n_D^{20} 1,3975.

АК очищали вымораживанием и дважды перегоняли над медной стружкой, собирая фракцию с т. кип. 324—325 К/2,66 кПа, n_D^{20} 1,4224.

В работе использовали высущенный над $CaCl_2$ и перегнанный в вакууме ДМСО (т. кип. 335—336 К/0,5 кПа, n_D^{20} 1,4783), дистиллированную воду, дважды перекристаллизованный из этилового спирта ДАК, т. пл. 374—375 К.

Комплексообразование в реакционных системах оценивали спектрометрически, ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20.

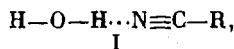
Скорость гомополимеризации МАН и АК при $343 \pm 0,05$ К в растворах ДМСО и $DMSO + H_2O$ оценивали дилатометрически. Конtractionи мономеров рассчитывали по формуле аддитивности объемов мономеров и полимеров. Для МАН contraction 0,254, для АК — 0,24.

Синтез сополимеров МАН и АК в растворах ДМСО — H_2O осуществляли в стеклянных ампулах емкостью 50 см³ в атмосфере азота при $343 \pm 0,05$ К, используя в качестве инициатора $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДАК. Сополимеры с преобладающим количеством звеньев МАН (>70 мол.%) переосаждали из ацетона смесью подкисленной воды

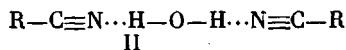
(5% HCl), диэтилового эфира и метанола (5:4:1 об.), сополимеры со средним содержанием МАН (30–70 мол.%) — смесью подкисленной воды и диэтилового эфира (1:1 об.), в обоих случаях промывали сополимеры дистиллированной водой. Сополимеры с преобладающим количеством звеньев АК (>80 мол.%) осаждали смесью диэтилового эфира и этилацетата и многократно промывали ацетонитрилом. Полученные сополимеры сушили в вакуум-шкафу при 318 K над P₂O₅. Кинетику сополимеризации изучали гравиметрически.

Полимеризация МАН. Известно, что полимеризация акрилонитрила (АН) в водном растворе характеризуется аномально высокой скоростью по сравнению с таковой в органических средах, что объясняется взаимодействием (или ассоциацией) молекул воды одновременно с растущим радикалом и молекулой мономера, увеличивающим концентрацию мономера у растущего радикала и активирующим макрорадикал [10]. В смеси же аprotонного растворителя с водой скорость полимеризации АН не зависит от состава растворителя [16, 17]. Представляет интерес выяснить возможность комплексообразования полимеризующихся нитрилов с водой в среде сильных аprotонных растворителей и влияние этого явления на параметры полимеризации. Для этого мы изучили взаимодействия в системе ДМСО (Д) – вода (В) – ацетонитрил (А). Ацетонитрил здесь выступает в роли непредельных нитрилов (АН или МАН), так как их протоно- и электронодонорные свойства в водородной связи мало отличаются.

Симметричное ν_s и антисимметричное ν_{as} валентные колебания неассоциированных молекул воды, растворенных в CCl₄, представлены в ИК-спектре двумя полосами при 3613 и 3703 см⁻¹ [18]. В спектре воды, растворенной в ацетонитриле, наблюдали четыре полосы поглощения [18]: полосы 3680 и 3540 см⁻¹ относятся к колебаниям свободной и связанной групп OH комплекса

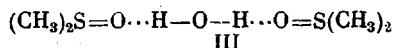


а полосы 3615 и 3648 см⁻¹ к ν_s и ν_{as} групп OH комплекса

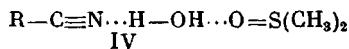


При концентрации воды больше 0,15 моль/л последние две полосы сливаются в одну при 3630 см⁻¹, а слабая полоса 3680 см⁻¹ становится незаметной. Именно такую картину наблюдали в спектре раствора воды в ацетонитриле при ее концентрации 0,9 моль/л (рис. 1). Судя по относительной интенсивности полос 3540 и 3630 см⁻¹, явно преобладают комплексы II состава 2:1, полоса 3540 см⁻¹ имеет меньшую интенсивность, хотя ее коэффициент поглощения больше.

ДМСО — более сильный акцептор протона по сравнению с ацетонитрилом. Энергия Н-связи воды с ДМСО равна 18, а с ацетонитрилом — 9,6 кДж/моль [19]. В растворе H₂O — ДМСО практически все группы OH связаны с растворителем, т. е. образуются комплексы состава 2:1



Об этом свидетельствует наличие в спектре полосы с центром ~3470 см⁻¹ в виде плохо разрешенного дублета ν_s и ν_{as} OH (рис. 1, кричая 5). В смеси ДМСО и ацетонитрила вода может входить в состав смешанных комплексов



Как следует из спектров, приведенных на рис. 1, именно такие комплексы, помимо комплексов III, реализуются в системах, содержащих 50 и более вес.% ДМСО и до 5% H₂O. Видно, что интенсивность полосы 3630 см⁻¹, относящейся к группам OH, связанным с ацетонитрилом, очень мала даже для систем ДМСО : ацетонитрил = 50:50 вес.%. При концентрации ДМСО более 70% интенсивность этой полосы не удается измерить.

Считая равновесие



единственным для указанных систем, на основании спектральных данных можно вычислить константу равновесия

$$K = c^{\text{АВД}} c^{\text{Д}} / c^{\text{ДВД}} c^{\text{А}},$$

где $c^{\text{А}}$ и $c^{\text{Д}}$ — концентрации свободных молекул CH_3CN и ДМСО, $c^{\text{ДВД}}$ и $c^{\text{АВД}}$ — концентрации комплексов III и IV. $c^{\text{АВД}}$ определяли из спектров по интегральной интенсивности полосы 3630 см^{-1} , $c^{\text{ДВД}} = c_0^{\text{B}} - c^{\text{АВД}}$, $c^{\text{Д}} = c_0^{\text{D}} - 2c^{\text{ДВД}} - c^{\text{АВД}}$, $c^{\text{А}} = c_0^{\text{A}} - c^{\text{АВД}}$ (c_0^{A} , c_0^{D} , c_0^{B} — исходные концентрации компонентов в моль/л). Вычисленное значение $K = 0,16 \pm 0,04$.

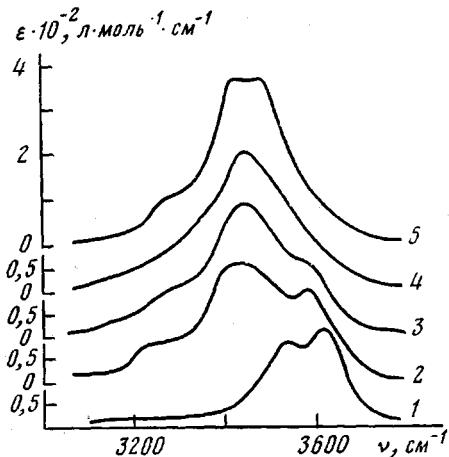


Рис. 1

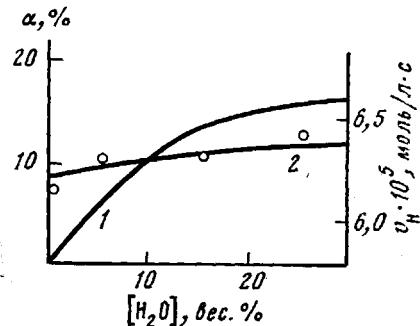


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры растворов H_2O в смеси $\text{CH}_3\text{CN} - \text{ДМСО}$. $\text{c}_{\text{H}_2\text{O}}$ по отношению к смеси 2 вес.%, $\text{CH}_3\text{CN} : \text{ДМСО} = 100 : 0$ (1), 70 : 30 (2), 50 : 50 (3), 40 : 60 (4), 0 : 100 вес.% (5)

Рис. 2. Зависимость доли α закомплексованных молекул (1) и общей скорости полимеризации МАН (2) от состава растворителя ДМСО — H_2O . [МАН] = 3,75 моль/л

Используя значение K , можно оценить количество комплексов АВД (тем самым и количество ацетонитрила, вошедшего в комплексы) для любых систем, содержащих более 50 вес.% ДМСО и небольшое количество воды. Так как количество комплексов АВД значительно меньше, чем ДВД, можно считать, что $c^{\text{ДВД}} \approx c_0^{\text{B}}$, $c^{\text{А}} \approx c_0^{\text{A}}$, $c^{\text{Д}} \approx c_0^{\text{D}} - 2c_0^{\text{B}}$.

Тогда относительное число молекул ацетонитрила, образующих комплексы АВД

$$c^{\text{АВД}} / c_0^{\text{A}} = K c_0^{\text{B}} / (c_0^{\text{D}} - 2c_0^{\text{B}}) \quad (2)$$

В системах ДМСО — $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$, содержащих более 5—7 вес.% воды, равновесие (1) не является единственным, и в них могут реализоваться все виды комплексов I—IV.

Перейдем к рассмотрению реальной полимеризующейся системы — 3,75 моль/л раствора МАН в смеси ДМСО — H_2O . МАН в ДМСО (как в сильнополярном растворителе) должен в основном (70—80% молекул) находиться в виде автоассоциатов и диполь-дипольных гетеродимеров [10, 20]. При введении в реакционную смесь небольших количеств воды (5—10 вес.%), как показывают расчеты по формуле (2), будут появляться комплексы IV; количество таких комплексов сравнительно невелико (рис. 2). Остальные молекулы МАН будут свободны или связаны диполь-дипольным взаимодействием, а вода войдет в комплексы с ДМСО. При большем содержании воды в смеси некоторая ее часть образует Н-комpleksы I с МАН, но их количество будет пренебрежимо мало, так как комплексы ДМСО — H_2O намного стабильнее. В растворяющей смеси ДМСО : $\text{H}_2\text{O} = 50 : 50$ вес.% ~80% МАН выделяется в отдельную, несме-

шивающуюся с остальным раствором фазу, т. е. даже при значительном мольном избытке воды над остальными компонентами в Н-связь вступят меньше 20% молекул МАН.

Исследования кинетики полимеризации МАН в растворе ДМСО — H_2O показывают, что скорость реакции практически не зависит от состава растворителя (рис. 2, кривая 2), что согласуется с данными по полимеризации АН [16, 17]. С одной стороны, небольшое количество закомплексованных молекул МАН не может внести значительного вклада в кинетику полимеризации, с другой — энергия диполь-дипольных ассоциатов и комплексов с водородной связью может мало различаться, как это имеет место для диполь-дипольных автоассоциатов АН и комплексов его с во-

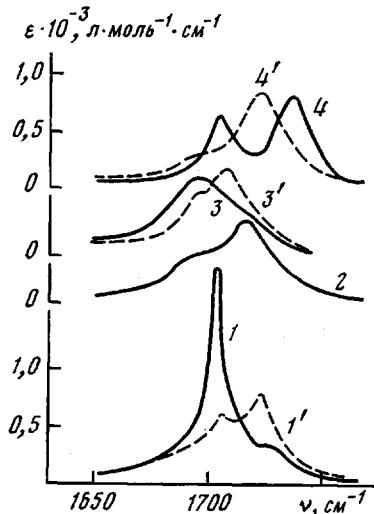


Рис. 3

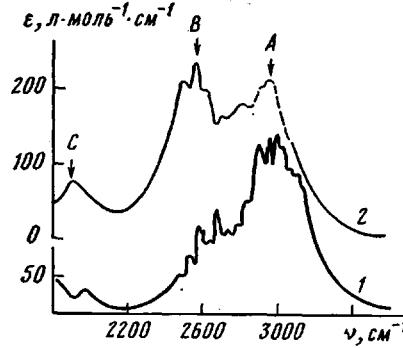


Рис. 4

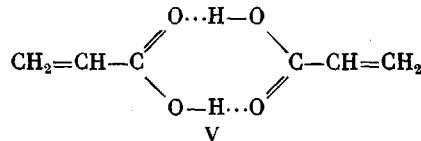
Рис. 3. ИК-спектры АК в области $\nu_{\text{с}=0}$. Растворители: 1 – CCl_4 , 1' – 2,2% ДМСО+ CCl_4 , 2 – ДМСО, 3 – D_2O , 3' – 24% D_2O +76% ДМСО, 4 – МАН, 4' – 9% ДМСО+91% МАН. $[\text{АК}] = 0,46 \text{ моль/л}$

Рис. 4. ИК-спектры (область $\nu_{\text{ОН}}$) АК в CCl_4 (1) и в ДМСО (2). $[\text{АК}] = 0,46 \text{ моль/л}$

дой [10]. Даже при больших количествах воды в реакционной смеси она не может выполнять своего «координирующего» действия на полимеризацию нитрилов, так как вода в основном находится в комплексах с ДМСО и скорость полимеризации не повышается.

Полимеризация АК. Для оценки роли комплексообразования при полимеризации АК в смеси ДМСО — H_2O рассмотрим взаимодействия АК, отражающиеся на ИК-спектрах начиная с более простых бинарных систем.

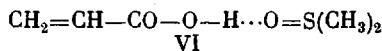
Растворы АК в CCl_4 . В спектре раствора АК (0,2–0,5 моль/л) наибольшей интенсивностью обладают полоса $\nu_{\text{с}=0} 1704 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3) и сложная полоса $\nu_{\text{ОН}}$, захватывающая область 2400–3400 cm^{-1} (рис. 4), которые принадлежат димерам кислоты



Уже при таких концентрациях число свободных молекул кислоты мало (<1%), и соответствующие им полосы $\nu_{\text{с}=0} 1750$ и $\nu_{\text{ОН}} 3530 \text{ см}^{-1}$ в спектре не наблюдаются. Существование АК в неспособных к ассоциации растворителях в виде димеров было установлено и криоскопическими измерениями [13].

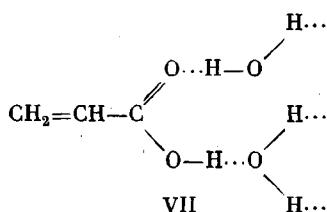
Растворы АК в ДМСО. В области $\nu_{\text{с}=0}$ присутствует дублетная

полоса с главным максимумом при 1716 см^{-1} , принадлежащая комплексам



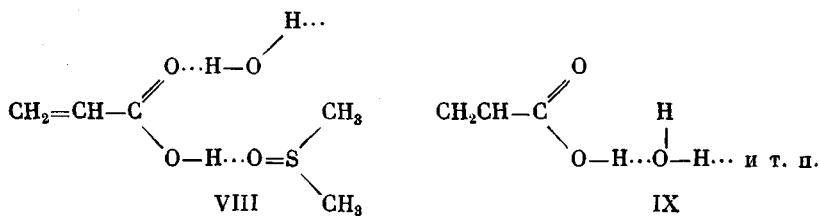
Она несколько смещена к высоким частотам относительно полосы $\nu_{\text{C=O}}$ димеров, так как карбонильная группа кислоты не участвует в водородной связи. Причина расщепления полосы $\nu_{\text{C=O}}$ комплекса не ясна, но подобное явление наблюдало и ранее [21, 22] при изучении спектров комплексов кислот с сильным акцептором протона (пиридин, амины). В области ν_{OH} (рис. 4) наблюдали сложную полосу, состоящую из трех компонентов А, В, С (рис. 4, кривая 2), что характерно для очень сильной Н-связи [23]. Из спектров следует, что в растворе ДМСО молекулы кислоты при небольшом ее содержании практически все связаны Н-связью с ДМСО.

Растворы АК в воде. Вода сильно поглощает в области $\nu_{\text{C=O}}$ кислоты, поэтому при изучении ИК-спектров использовали D_2O . Для водного раствора характерно увеличение интенсивности и полуширины полосы $\nu_{\text{C=O}}$, смещение ее к низким частотам даже по отношению к $\nu_{\text{C=O}}$ димеров. Это свидетельствует о том, что взаимодействие АК с водой осуществляется сразу по двум функциональным группам кислоты с образованием комплексов



Растворы АК в $\text{CCl}_4+\text{ДМСО}$. На рис. 3 (кривая 1') показан спектр раствора в CCl_4 эквимольной смеси (по 0,46 моль/л) АК и ДМСО. Видно, что он близок к спектру раствора АК в ДМСО (кривая 2). Некоторое отличие положения максимума полосы $\nu_{\text{C=O}}$ комплекса АК – ДМСО в CCl_4 и непосредственно в ДМСО обусловлено различной и сильно отличающейся полярностью этих растворителей. Таким образом, большая часть молекул кислоты взаимодействует с ДМСО, а не между собой с образованием димеров. Это не удивительно, так как энталпия образования Н-связи в димере $|\Delta H|=21-23 \text{ кДж/моль}$, а комплекса алифатических кислот с ДМСО – 40 кДж/моль [24]. При разрыве одного димера и образовании двух комплексов кислота – ДМСО дополнительно выделяется 34–38 кДж/моль.

Растворы АК в $\text{ДМСО+D}_2\text{O}$. В спектре раствора АК в смеси 23,7% (13 моль/л) D_2O и 76,7% (11 моль/л) ДМСО (рис. 3, кривая 3') наблюдали полосу $\nu_{\text{C=O}}$, положение и форма которой свидетельствуют о взаимодействии кислоты с водой и ДМСО. В этом случае возможно присутствие в системе различных комплексов, спектрально неразличимых из-за перекрытия полос



Несомненно, что свободных молекул кислоты нет, практически все они взаимодействуют с водой и ДМСО, причем наиболее прочным является комплекс VIII, в котором АК образует Н-связь с ДМСО и водой одновременно: образование одной Н-связи делает более прочной другую.

Единственной полосой, пригодной для аналитических целей, оказалась так называемая полоса С ν_{OH} кислоты (1900 см^{-1}), образующей с ДМСО комплексы с сильной Н-связью (рис. 4). На рис. 5 представлен график

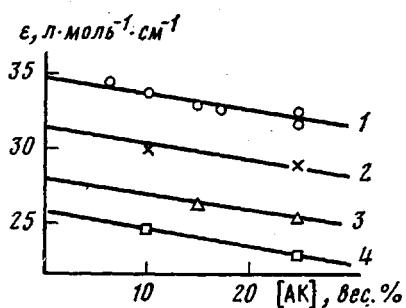


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения полосы ϵ von комплек-сов АК – ДМСО при 1900 см^{-1} от концентрации в растворах ДМСО – H_2O . ДМСО : $\text{H}_2\text{O}=100:0$ (1), 90 : 10 (2), 80 : 20 (3), 75 : 25 вес. % (4)

Рис. 6. Зависимость доли β закомплексованных с ДМСО молекул АК (1, 2) и общей скорости полимеризации АК ($1'$, $2'$) от состава раствора-теля ДМСО – H_2O . $[\text{АК}] = 0,6$ (1, $1'$), 1,79 моль/л (2, $2'$)

Рис. 7. Зависимость общей скорости сополимеризации МАН и АК в ДМСО (1) и ДМСО с 20% H_2O (2) от состава исходной мономерной смеси. $[\text{МАН+АК}] = 3,75$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л

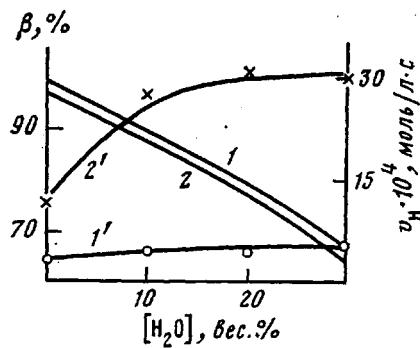


Рис. 6

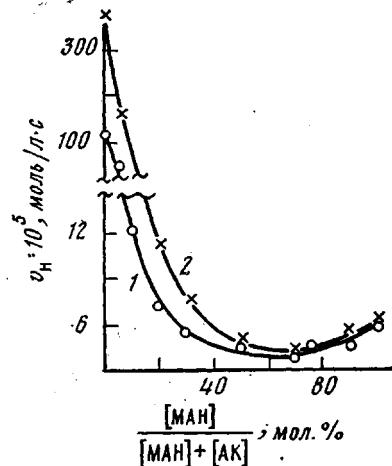


Рис. 7

зависимости кажущегося (измеряемого) коэффициента поглощения ϵ этой полосы от концентрации АК в растворе ДМСО. Видно, что с увеличением концентрации кислоты ϵ уменьшается. Это означает, что не все молекулы кислоты образуют комплексы с ДМСО, часть их связана между собой в димеры. Экстраполируя кривую к $[\text{АК}] = 0$, можно получить истинное значение $\epsilon = \epsilon_0$ этой полосы. Тогда отношение ϵ / ϵ_0 при любом значении концентрации кислоты вплоть до 25–30% (по массе) равно доле молекул кислоты, связанных с ДМСО, а $(1 - \epsilon / \epsilon_0)$ – доле молекул, связанных в димеры. Так, при $[\text{АК}] = 25$ вес. %, 93% кислоты образует Н-связь с ДМСО и только 7% связано в димеры. Это хорошо совпадает с криоскопически установленным количеством димеризованной кислоты в растворах ДМСО [15].

На рис. 5 также показана зависимость значения ϵ от концентрации АК при введении в раствор определенных количеств воды. Уменьшение ϵ означает, что часть Н-связей $\text{RCOOH} \dots \text{O}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$ замещается связями $\text{RCOOH} \dots \text{OH}_2$. Так, для системы 25% АК в смеси 25% H_2O – 75% ДМСО $\epsilon / \epsilon_0 = 0,67$; следовательно, 67% молекул кислоты связано по группе ОН с ДМСО и 33% связано с H_2O . Поскольку молекулярные массы H_2O и ДМСО сильно различаются, в этой системе содержится значительный избыток молекул воды; тем не менее число комплексов АК с водой в 2 раза меньше, чем с ДМСО.

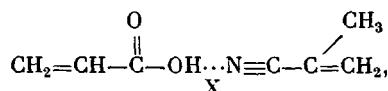
Взаимодействие молекул АК в растворах ДМСО – H_2O несомненно вносит свой вклад в кинетику ее полимеризации. Уменьшение реакционной способности АК в ДМСО (и в других сильных электронодонорных растворителях) по сравнению с водой обсуждалось ранее [15, 25]. Указывалось, что причинами этого явления в первую очередь может быть комплексообразование растущих радикалов кислоты, а также селективная

сольватация растворителями макрорадикалов. Различающиеся степень ассоциации молекул и степень их диссоциации не имеют в этом аспекте существенного значения [15, 25, 26]. Введение даже небольшого количества воды в раствор АК в ДМСО увеличивает общую скорость ее полимеризации (рис. 6). Это обусловлено главным образом тем, что константа скорости роста k_p при введении в реакционную смесь воды увеличивается быстрее, чем константа скорости обрыва k_o . Так, при введении 20% H_2O в раствор АК (1,79 моль/л) в ДМСО k_p увеличивается в 6 раз, а k_o только в 1,5 раза [27].

Количественные расчеты доли закомплексованных молекул АК с ДМСО и с H_2O дают возможность подтвердить предположение, что одним из важнейших факторов, определяющих изменение величины k_p , является комплексообразование растущих радикалов с молекулами растворяющей смеси. При введении воды в реакционную смесь количество молекул кислоты, закомплексованных с ДМСО, уменьшается (рис. 6). Доля таких комплексов мало зависит от концентрации кислоты, однако и это незначительное различие может вызвать ускоренное увеличение скорости полимеризации АК в более концентрированных растворах, что было установлено экспериментально (рис. 6).

Макрорадикалы АК, входящие в сильные комплексы VI, малоактивны, так как они дополнительно стабилизированы из-за уменьшения плотности неспаренного электрона в радикале [28]. Макрорадикалы АК, связанные в относительно слабые комплексы IX, стабилизированы меньше, т. е. их реакционная способность больше. Кроме того, из-за компенсационного эффекта закомплексованной карбонильной группы кислоты макрорадикалы АК в комплексе VIII менее стабильны, чем в комплексе VI, а в комплексе VII менее стабильны, чем в комплексе IX. Таким образом, образование комплексов VII, VIII, IX при введении воды в реакционную смесь увеличивает реакционную способность радикалов АК и k_p возрастает.

Сополимеризация МАН и АК. Как показывают спектроскопические исследования, молекулы АК образуют водородную связь и с МАН. В спектре (рис. 3, кривая 4) наблюдаются две полосы $\nu_{C=O}$ при 1704 и 1736 cm^{-1} , из которых высокочастотная принадлежит комплексам



а низкочастотная — димерам кислоты V. В комплексах АК — МАН Н-связь сравнительно слабая, поэтому значительная часть молекул кислоты (~30%) связана в димеры.

Добавление даже небольших количеств ДМСО в раствор АК в МАН резко изменяет спектральную картину (рис. 3, кривая 4'): полосы $\nu_{C=O}$ димеров при 1704 cm^{-1} и комплексов АК — МАН при 1736 cm^{-1} исчезают, появляется новая полоса $\nu_{C=O}$ 1723 cm^{-1} комплексов АК с ДМСО. Таким образом, в системе МАН — АК — ДМСО почти все молекулы кислоты образуют Н-связь с ДМСО, а молекулы МАН остаются несвязанными.

Взаимодействие компонентов через водородные связи в системе МАН — АК — ДМСО — H_2O мало отличается от таковых в системе АК — ДМСО — H_2O . При небольшом содержании воды число комплексов МАН — H_2O (типа I и IV) пренебрежимо мало, так как вода энергично взаимодействует с ДМСО, а также с АК. Комpleксы I и IV могут оказывать некоторое влияние на полимеризационную активность только при избытке (мольном) воды над ДМСО. Однако они почти не меняют активности радикалов МАН в растворах ДМСО — H_2O (рис. 2). Таким образом, при сополимеризации МАН и АК в смеси ДМСО — H_2O , с точки зрения комплексообразования через Н-связи, МАН следует считать инертным соединением.

На рис. 7 приведены зависимости общей скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси. Скорость сополимеризации в ДМСО

резко уменьшается при добавлении к АК даже небольших количеств второго мономера МАН. Введение в состав растворителя 20 вес. % воды в принципе не меняет картины, только падение скорости реакции выражено в несколько раз сильней. Это указывает на более высокую реакционную способность полимерных радикалов АК по отношению к МАН [29], причем она еще более увеличивается при разбавлении растворителя водой. Как и следовало ожидать, скорость сополимеризации в области мономерной смеси с преобладающим количеством МАН слабо зависит от состава растворителя.

Относительные активности МАН(M_1) и АК(M_2) при их сополимеризации тоже зависят от состава растворителя, что обусловлено изменением соотношения полимерных радикалов АК, связанных в комплексы VI, IX, VIII. Так, при введении 20 вес. % воды в состав растворителя r_1 уменьшается, а r_2 увеличивается [9]. Так как значение k_{11} при этом должно оставаться практически постоянным, то k_{12} увеличивается и k_{22} увеличивается быстрее, чем k_{21} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 4, с. 822.
2. Kerber R. Makromolek. Chem., 1966, B. 96, S. 30.
3. Николаев А. Ф., Гальперин В. М. Высокомолек. соед. А., 1967, т. 9, № 11, с. 2469.
4. Herma H. Faserforsch. und Textiltechn., 1967, B. 18, № 7, S. 328.
5. Громов В. Ф., Хомиковский П. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 11, с. 1943.
6. Bajoras G., Cicenaitė D., Ališauskienė T. 26-th Internat. Congr. of Pure and Applied Chem. Japan: Tokyo, 1977, Abstracs, 8E104, p. 1205.
7. Циценайтė Д. В., Нугарайтė С. М., Баёрас Г. И., Мехтиев С. И. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1977, вып. 2, с. 17.
8. Баёрас Г. И., Алишаускене Т. Н., Славницкая Н. Н., Эльеон В. Г., Егоров Б. А. Высокомолек. соед. Б., 1981, т. 23, № 2, с. 86.
9. Баёрас Г. И., Макушка Р. Ю. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1980, с. 17.
10. Henrici-Olivé G., Olivé S. Advances Polymer Sci., 1979, v. 32, p. 123.
11. Бейсенова Р. Ю. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Алма-Ата: Казахск. ун-т, 1977.
12. Kerber R., Glamann H. Makromolek. Chem., 1967, B. 100, S. 290.
13. Kerber R., Glamann H. Makromolek. Chem., 1971, B. 144, S. 1.
14. Кузнецов Н. А., Смолянский А. Л. Высокомолек. соед. Б., 1974, т. 16, № 5, с. 335.
15. Гальперина Н. И., Гугунава Т. А., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А., 1975, т. 17, № 7, с. 1455.
16. Jenkins A. D., Johnston R. J. Polymer Sci., 1959, v. 39, № 135, p. 81.
17. De Schryver F. C., Smets G., Van Thielde I. Polymer Letters, 1968, v. 6, № 8, p. 547.
18. Перельгин И. С., Шайхова А. Б. Оптика и спектроскопия, 1971, т. 31, № 2, с. 205.
19. Калякин А. В., Криденцева Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973, с. 35.
20. Балявичюс В. Ч., Кимтис Л. Л., Балявичюс М. З., Мисюнас Г. А. Литовский физический сб. Вильнюс: «Мокслас», 1979, т. 19, № 3, с. 431.
21. Гусакова Г. В., Денисов Г. С., Смолянский А. Л., Шрайбер В. М. Докл. АН СССР, 1970, т. 193, № 5, с. 1065.
22. Гусакова Г. В., Денисов Г. С., Смолянский А. Л. Ж. прикл. спектроскопии, 1971, т. 14, № 5, с. 860.
23. Одиночков С. Е., Иогансен А. В., Даизенко А. К. Ж. прикл. спектроскопии, 1971, т. 14, № 3, с. 418.
24. Гусакова Г. В., Смолянский А. Л. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, № 3, с. 579.
25. Гальперина Н. И., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д., Моисеев В. Д. Высокомолек. соед. Б., 1976, т. 18, № 5, с. 384.
26. Нестерова В. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979.
27. Баёрас Г. И., Алишаускене Т. Н., Славницкая Н. Н. Научн. тр. ВУЗ Лит. ССР, Химия и хим. технология, 1980, т. 22, с. 74.

28. Burkhardt R. D. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, № 8, p. 2703.
29. Абкин А. Д. В кн.: Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 338.

Вильнюсский государственный
университет им. В. Каунаса

Поступила в редакцию
2.II.1982

Бологодский молочный
институт

ROLE OF COMPLEX FORMATION DURING HOMO- AND
COPOLYMERIZATION OF METHACRYLONITRILE AND ACRYLIC ACID
IN DIMETHYL SULFOXIDE — WATER SOLUTIONS

Bajoras G. I., Gusakova G. V., Makushka R. Yu.,
Roganova Z. A., Smolyanskii A. L.

Summary

The complex formation in acetonitrile — DMSO — water, acrylic acid — DMSO — water and methacrylonitrile — acrylic acid — DMSO — water systems has been studied by IR-spectroscopy method. The number of nitrile molecules binded by H-bonds with water and acid molecules binded by H-bonds with DMSO was quantitatively evaluated for various content of water in systems. The kinetics of radical polymerization and copolymerization of methacrylonitrile and acrylic acid in DMSO — water solutions was studied. The influence of complex formation and medium composition on the rate of these reactions and on the relative activities of comonomers is discussed.