

丙烯腈和丙烯酰胺、丙烯酸甲酯在浓无机盐水溶液中共聚合的竞聚率和共聚物的组成*

李福绵 陈用烈 王丽真 魏慧娟 叶莲华

(北京大学化学系)

聚丙烯腈作为合成纤维的缺点是染色性能和某些机械性能较差。针对这些缺点常用少量其他单体共聚合。能够和丙烯腈共聚合的单体很多,如丙烯酸甲酯、丙烯酰胺等。在聚丙烯腈的链中引入体积较大的丙烯酸甲酯,可降低链间的作用力,有利于使染料分子渗入纤维内部。此外,象纤维的弹性、收缩性等也都能获得改善。在聚丙烯腈链中引入酰胺基,也能改善其染色性、吸水性等。从丙烯腈和丙烯酸甲酯、丙烯酰胺共聚合时的竞聚率看来,都易于获得组成比较均匀的共聚物。近年来用某些无机盐,例如硫氰酸钠、氯化锌等的浓水溶液作为聚丙烯腈纤维的纺丝溶剂,特别是在浓盐水溶液中进行丙烯腈的溶液聚合,以直接获得纺丝液的方法,受到了很大的重视,并且已经工业化。然而,关于它们在浓盐水溶液中的一些基本问题还没有较详尽的研究。本文对这两组单体在浓盐水溶液中共聚合的竞聚率及共聚物组成进行了研究。

Reichert^[1]作过丙烯腈和丙烯酰胺在水中的共聚合,测定了竞聚率,鸭川作过它们的乳液共聚合^[2], Miller^[3]作过它们的嵌段和接枝共聚合;对于丙烯腈和丙烯酸甲酯的共聚合,虽然已有很多工作^[4-7],关于它们在浓盐水溶液中共聚合的竞聚率及共聚物组成的研究却很少。

对于丙烯腈和丙烯酰胺的共聚合,我们选择了能够溶解聚丙烯腈的三种常用的浓无机盐水溶液,即 52% NaSCN, 60% ZnCl₂, 34% Mg(ClO₄)₂ 水溶液,及不能溶解聚丙烯腈的 4.8% KCl 溶液,其中着重对硫氰酸钠体系进行了研究。为了进一步了解不同浓度的无机盐对竞聚率的影响,除了 52% NaSCN 之外,还测定了这两种单体在 40%、35%、20%、8%、0.8% 及 0.08% NaSCN 水溶液中共聚合的竞聚率。对于丙烯腈和丙烯酸甲酯的共聚合,测定了在 52% NaSCN、60% ZnCl₂ 水溶液中的竞聚率。

当竞聚率不相同的两个单体进行共聚合时,随着聚合过程的进行,共聚物的组成也在改变,这个关系首先由 Skeist^[8]提出,虽已有丙烯腈和丙烯酸甲酯^[4]、甲基丙烯酸甲酯^[4]、乙烯基吡啶^[9]的水溶液共聚合的研究,但还没有关于在无机盐水溶液中的研究。本工作的结果表明,就此体系而言,也能近似地符合按 Skeist 公式所计算的结果。

* 1964年11月3日收到。

实 验 部 分*

原 料

丙烯腈: 经常规方法处理, 收集 76.5—77.5°C 部分, $n_D^{25} = 1.3883$ (文献值 $n_D^{25} = 1.3888$).

丙烯酰胺: 经苯重结晶, 熔点 84—85°C (文献值 85°C).

丙烯酸甲酯: 先用 5% NaOH-20% NaCl 混合溶液洗涤, 然后用蒸馏水洗至中性, 用无水硫酸钠干燥后, 常压蒸馏, 收集 80.0—80.5°C 部分, $n_D^{20} = 1.4028$ (文献值 $n_D^{20} = 1.4031$).

偶氮双异丁腈: 用 1:3 乙醚-酒精混合溶剂重结晶, 熔点 101—102°C (分解).

硫氰酸钠: 二级纯, 配成 52% 水溶液时的 $d^{15} = 1.295$.

氯化锌: 化学纯.

二甲基甲酰胺: 减压蒸馏, 收集沸点 61.5—62°C/31 毫米部分, $n_D^{25} = 1.4298$ (文献值 $n_D^{25} = 1.4294$).

甲醇: 收集沸点 64—66°C 部分.

聚合及共聚物的精制

准确称取六组不同克分子比 (由 10:90 到 85:15) 的单体和 0.15% 的偶氮双异丁腈 (对单体) 于聚合管中, 然后加入事先已配好的浓无机盐水溶液, 摇荡, 使成 8% 的溶液 (对于丙烯腈和丙烯酸甲酯在 52% NaSCN 中的共聚合, 因丙烯酸甲酯的溶解度小, 配成 4% 溶液). 通氮气置换空气后, 将聚合管放入 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温槽中静置聚合, 观察溶液的粘度, 使转化率在 10% 以下取出, 倾入沉淀剂中终止反应, 丙烯酰胺含量高者可用甲醇作沉淀剂, 丙烯酸甲酯含量高者可用 1:1 甲醇-水混合溶剂作沉淀剂, 其他可用水作沉淀剂. 用熔结玻片漏斗过滤后, 用甲醇或水洗至无无机盐为止. 取其一部或全部, 用二甲基甲酰胺, 或二甲基甲酰胺-水混合溶液作溶剂, 在甲醇中重沉淀精制 2—3 次. 所得样品在 40—50°C 的真空烘箱中干燥至恒重.

共聚物的分析

样品用半微量 Kjeldahl 法测定含氮量以确定共聚物组成. 按 Cole 及 Parks 等^[10]所提出的使用 K_2SO_4 -Se-HgO 做催化剂的方法分解样品, 用此法所测得的纯聚丙烯腈的含氮量为 26.14% (理论值为 26.41%), 所得分析结果均按此值校正.

不同转化率下共聚物组成的测定

聚合方法基本上与上述者同, 将不同克分子比的单体对配成 8% 溶液, 以偶氮双异丁腈作引发剂 (对单体的 0.15%), 由溶液粘度及聚合时间控制转化率在 10%、30%、50%、60%、80% 附近. 高转化率的聚合物先用 26% 的 NaSCN 溶液稀释, 然后再倾入沉淀剂中. 过滤、洗涤、烘干, 计算转化率, 分析含氮量.

结 果 及 讨 论

丙烯酰胺 (AAm, M_1) 和丙烯腈 (AN, M_2) 在浓盐水溶液中共聚合的竞聚率

丙烯酰胺和丙烯腈在能够溶解聚丙烯腈的 52% NaSCN、40% NaSCN、60% ZnCl_2 、

* 熔点及沸点均未校正.

表 1 丙烯酰胺 (AAm, M_1) 和丙烯腈 (AN, M_2) 在不同浓度 NaSCN 水溶液, 4.8% KCl 水溶液中的共聚合

编号	聚合介质	AAm, 克	AN, 克	m_2/m_1^*	N %	转化率, %
1-1	52% NaSCN	5.2256	0.6699	0.1261	20.26	3.7
1-2		4.4815	1.2649	0.2803	20.84	3.9
1-3		3.8822	2.2432	0.5974	21.75	4.5
1-4		2.9173	3.1929	1.193	22.83	2.3
1-5		2.2838	3.6642	1.740	23.46	4.5
1-6		1.2344	4.3279	2.740	24.60	5.2
2-1	40% NaSCN	5.2932	0.7917	0.1547	20.38	10.7
2-2		4.5132	1.3073	0.2986	20.90	3.7
2-3		3.7859	2.2886	0.6181	21.80	3.7
2-4		3.0058	3.1689	1.137	22.76	12.4
2-5		2.0892	3.7403	2.165	23.81	15.5
2-6		1.0543	5.3292	4.555	24.84	7.4
3-1	35% NaSCN	5.2697	0.7569	0.1481	20.35	5.2
3-2		4.5568	1.5386	0.3477	21.07	3.2
3-3		3.8927	2.1635	0.5999	21.76	7.7
3-4		3.0178	3.1018	1.096	22.70	6.1
3-5		3.1362	3.8500	2.021	23.70	4.8
3-6		1.1507	4.9813	4.917	24.34	5.1
4-1	20% NaSCN	5.4712	0.8658	0.1614	20.40	1.2
4-2		4.5548	1.4190	0.3123	20.95	4.2
4-3		3.9330	2.3980	0.6395	21.84	5.6
4-4		3.0280	3.1610	1.114	22.72	1.4
4-5		2.3200	3.5480	1.584	23.30	1.3
4-6		1.1180	4.7590	4.494	24.82	1.6
5-1	8% NaSCN	5.8867	0.7739	0.1198	20.24	7.1
5-2		4.9710	1.6830	0.3106	20.95	10.1
5-3		3.9940	2.3142	0.5480	21.62	9.5
5-4		2.8576	3.7362	1.277	22.94	16.3
5-5		1.6886	3.6822	2.279	23.90	3.4
5-6		0.7051	4.6611	6.518	25.23	7.7
6-1	0.8% NaSCN	5.8870	0.8837	0.1455	20.34	3.3
6-2		4.9738	1.8645	0.3775	21.16	6.2
6-3		3.9974	2.5933	0.6667	21.92	5.2
6-4		2.8514	3.6208	1.299	22.98	8.3
6-5		1.6869	3.7749	2.312	23.91	2.2
6-6		0.7052	4.5484	6.751	25.26	6.0
7-1	0.08% NaSCN	5.8859	0.7615	0.1223	20.24	12.2
7-2		4.9766	1.6294	0.3280	21.00	11.7
7-3		3.9944	2.3146	0.5948	21.74	12.5
7-4		2.8552	3.3443	1.169	22.80	4.8
7-5		1.6899	3.6673	2.269	23.89	2.5
7-6		0.7053	4.5392	5.755	25.10	3.7
8-1	4.8% KCl	2.4616	1.5924	0.6612	21.90	2.0
8-2		2.1867	1.5157	0.7092	22.01	3.0
8-3		1.4973	2.0235	1.160	22.79	3.6
8-4		1.9756	3.2649	1.785	23.50	3.1
8-5		1.0377	2.9714	3.098	24.35	3.3
8-6		0.9781	3.1525	3.465	24.50	3.2

* 表中 m_1, m_2 表示单体在共聚物中的组成(下同)。

34% $Mg(ClO_4)_2$ 水溶液和不能溶解聚丙烯腈的 35%、20%、8%、0.8%、0.08% NaSCN 及 4.8% KCl 水溶液中所取得的结果列于表 1 及表 2。

分析后将经校正的含氮量 (N%) 代入下式, 求出共聚物中丙烯酰胺的克分子分数 A_p :

$$Ap = \frac{0.7778}{N\%} - 2.9500$$

表 2 AAm 和 AN 在 34% Mg(ClO₄)₂、60% ZnCl₂ 水溶液中的共聚合

编 号	聚合介质	AAm, 克	AN, 克	共聚物, 克	转化率, %	N %
9-1	34% Mg(ClO ₄) ₂	4.0207	0.6081	0.7264	15.7	20.22
9-2		3.3008	1.3180	0.3815	8.3	21.18
9-3		2.6052	1.6290	0.3471	8.2	21.77
9-4		1.9033	2.1519	0.3067	7.6	22.90
9-5		1.1840	2.9318	0.3178	7.7	24.06
9-6		0.4876	3.0992	0.3647	10.2	25.28
10-1	60% ZnCl ₂	4.8657	1.6785	1.277	19.5	21.02
10-2		3.8855	1.9842	0.9865	16.8	21.44
10-3		2.5715	2.9368	1.362	24.7	23.36
10-4		1.7755	3.8317	1.402	25.0	24.11
10-5		0.7508	4.5373	1.300	24.6	25.56

对于转化率低于 10% 者用 Mayo-Lewis 的微分法(直线交叉法)和 Fineman-Ross 的简易法处理, 对于高转化率者用 Mayo-Lewis 的积分法处理以求出竞聚率。其部分结果示于图 1, 2。其他用直线交叉法或简易法也都能得到满意的结果。

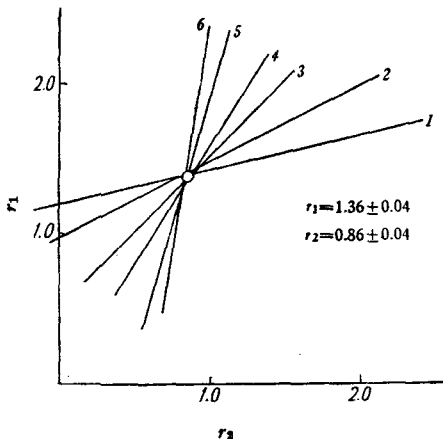


图 1 用直线交叉法求得的丙烯酸胺 (AAm, M₁) 和丙烯腈 (AN, M₂) 在 52% NaSCN 中的竞聚率

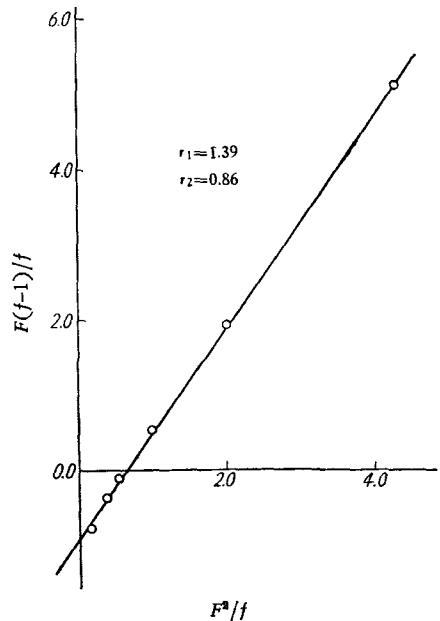


图 2 用简易法求得的 AAm 和 AN 在 52% NaSCN 中的竞聚率

兹将用各种方法所求得的, 在不同无机盐溶液中共聚合的竞聚率列于表 3。

由所得的结果我们发现, 在浓盐(如 ZnCl₂, Mg(ClO₄)₂) 水溶液和在不同浓度 NaSCN 水溶液中的均相(在 40% 以上的 NaSCN 水溶液中)或非均相溶液共聚合所得的竞聚率彼

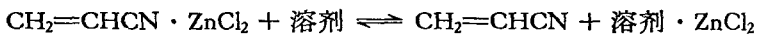
表3 AAm [M₁] 和 AN[M₂] 在不同无机盐水溶液中共聚合所得竞聚率

溶 剂	r ₁		r ₂		备 注
	交 叉 法	简 易 法	交 叉 法	简 易 法	
52% NaSCN	1.35±0.04	1.38	0.86±0.04	0.86	实 验 值
52% NaSCN	1.37±0.10		0.85±0.10		实 验 值*
40% NaSCN	1.35±0.09	1.35	0.87±0.09	0.88	实 验 值
35% NaSCN	1.34±0.03	1.33	0.88±0.03	0.88	实 验 值
20% NaSCN	1.35±0.03	1.34	0.83±0.03	0.84	实 验 值
8% NaSCN	1.47±0.04	1.43	0.79±0.04	0.83	实 验 值
0.8% NaSCN	1.36±0.05	1.37	0.84±0.05	0.87	实 验 值
0.08% NaSCN	1.33±0.04	1.37	0.75±0.04	0.85	实 验 值
4.8% KCl	1.37±0.06	1.38	0.84±0.06	0.83	实 验 值
60% ZnCl ₂	1.38±0.15		0.78±0.15		实 验 值*
34% Mg(ClO ₄) ₂	1.39±0.09		0.82±0.09		实 验 值*
H ₂ O	1.3±0.2	1.357	0.88±0.08	0.875	文 献 值 ^[1]

* 系用积分式法处理而得。

此相近,并且和在对聚丙烯腈是非溶剂的 4.8% KCl 溶液中所得,以及和 Reichert^[1] 所报导的水溶液沉淀聚合所得竞聚率无显著差异。

据 Каргин^[11], 井本等^[12,13]报导, 象甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯(甲酯、乙酯、正丁酯)、丙烯腈、醋酸乙烯酯等含有酯基或腈基的化合物, 可以和 ZnCl₂ 形成络合物, 在极性溶剂如丙酮、乙醚、二甲基甲酰胺、四氢呋喃中极不稳定而解离如下:



由此,对于我们的结果可以提出下述两种看法。丙烯腈、丙烯酰胺也有可能和硫氰酸钠形成在水中极不稳定的络合物,在共聚合时仍以原单体的形式参与共聚合反应,也就是说,竞聚率是由原来单体在水中的溶解性质所决定的。或者是,丙烯酰胺、丙烯腈都是以无机盐络合物的形式参与共聚合反应,而这两个单体的无机盐络合物的活性都相近,从而对竞聚率无影响。鉴于在稀的硫氰酸钠水溶液中,在 4.8% KCl 水溶液中,以及 Reichert 在水相聚合时的竞聚率彼此相近,我们倾向于前一种看法。

表4 丙烯腈(AN, M₁) 和丙烯酸甲酯(MA, M₂) 在 52% NaSCN 水溶液, 64% ZnCl₂ 水溶液中的共聚合

编 号	聚 合 介 质	AN, 克	MA, 克	m ₂ /m ₁	N %	转化率, %
12-1	52% NaSCN	2.7708	0.7515	0.1844	20.33	9.2
12-2		2.5524	1.0327	0.2744	18.28	10.3
12-3		2.3321	1.5392	0.4442	15.35	9.8
12-4		1.8739	2.0865	0.7433	11.97	9.6
12-5		1.1980	1.9040	1.1180	9.40	10.7
13-1	64% ZnCl ₂	2.2145	1.5965	0.5813	13.59	8.6
13-2		1.8979	2.0258	0.8604	11.02	10.2
13-3		1.3892	2.7992	1.604	7.33	9.3
13-4		1.0115	3.7989	2.946	4.57	9.8
13-5		0.6709	4.2677	4.977	2.91	10.4

丙烯腈 (M_1) 和丙烯酸甲酯 (MA, M_2) 在浓盐水溶液中共聚合的竞聚率

丙烯腈和丙烯酸甲酯在 52% NaSCN, 64% $ZnCl_2$ 水溶液中共聚合所得的结果及用 Mayo-Lewis, Fineman-Ross 法处理所得的结果示于表 4 及图 3—6。表 5 中还列举了其他作者所测得的竞聚率。

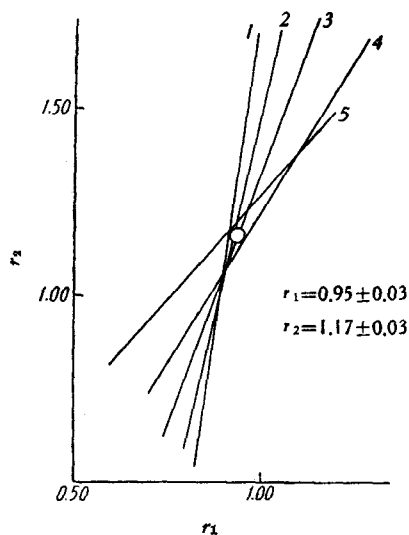


图 3 用直线交叉法处理的丙烯腈 (AN, M_1) 和丙烯酸甲酯 (MA, M_2) 在 52% NaSCN 中的竞聚率

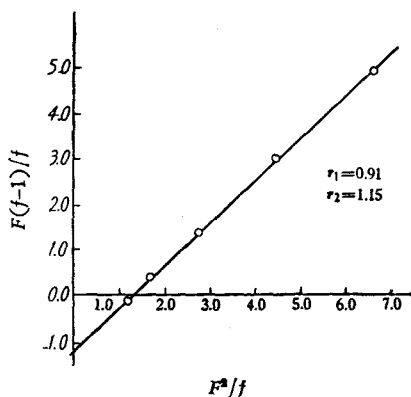


图 4 用简易法处理的 AN-MA 在 52% NaSCN 中的竞聚率

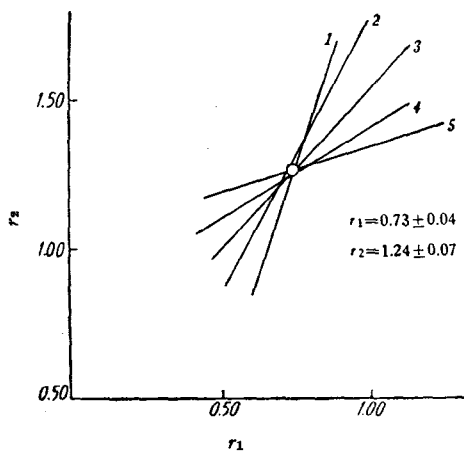


图 5 用直线交叉法处理的 AN-MA 在 64% $ZnCl_2$ 中的竞聚率

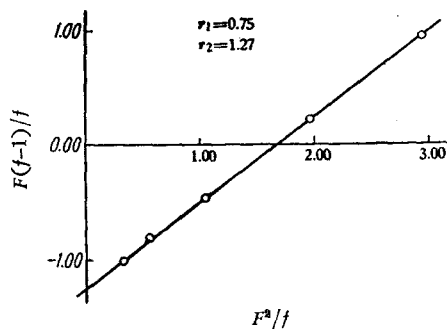


图 6 用简易法处理的 AN-MA 在 64% $ZnCl_2$ 中的竞聚率

由表中所列举的可以看到,在 52% NaSCN、64% $ZnCl_2$ 中所得之值虽稍有差异,但基本上和水系沉淀聚合^[4,5]所得的结果相近,而和 Marvel^[6], Tamikado^[7] 等在苯中,以及本体共聚合(亦是沉淀聚合)所得之值有显著差异。有可能是,对于丙烯腈和丙烯酸甲酯的共聚合而言,竞聚率和体系是否是沉淀聚合的关系不大,也有可能是袖口等结果有问题。

表 5 AN(M₁) 和 MA(M₂) 在各种共聚合条件下所得竞聚率

共聚合条件	r ₁		r ₂		备注
	交叉法	简易法	交叉法	简易法	
52% NaSCN (60°C, ABN)	0.95±0.03	0.91	1.17±0.02	1.15	实验值
64% ZnCl ₂ (60°C, ABN)	0.73±0.04	0.75	1.24±0.07	1.27	实验值*
水 (20°C, S ₂ O ₈ ²⁻ -HSO ₅ ⁻)	0.70±0.20		1.22±0.20		袖口, 渡边 ^[4]
水 (20°C, S ₂ O ₈ ²⁻ -三乙醇胺)	0.86±0.05		1.25±0.15		袖口, 渡边 ^[5]
苯 (BPO)	1.5±0.1		0.84±0.05		Marvel et al. ^[6]
本体 (ABN)	1.4±0.1		0.95±0.05		Tamikado et al. ^[7]

* 在我们工作结束时, 看到了吉田, 田内^[4]在 ZnCl₂ 溶液中所求得的竞聚率, r₁ = 0.70, r₂ = 1.07.

丙烯腈和丙烯酰胺, 丙烯酸甲酯在 52% NaSCN 水溶液中共聚的共聚物组成

由丙烯腈和丙烯酰胺、丙烯腈和丙烯酸甲酯在 52% 硫氰酸钠水溶液中共聚所得的竞聚率看来, 共聚物组成和单体混合物的组成相近 (这也可由所得的共聚物组成曲线看出, 图 7 表示了丙烯腈和丙烯酰胺的共聚物组成曲线, 和对角线的理想共聚合曲线相近), 也就是说, 在任何转化率下所得共聚物的组成应当相近, 我们就丙烯腈和丙烯酰胺的三组不同单体比例, 丙烯腈和丙烯酸甲酯的四组不同单体比例所得的不同转化率下的共聚物

表 6 不同转化率下的 AAm-AN 共聚物组成

AAm/AN 克分子数	转化率, %	N %	共聚物中 AAm 克分子分数
14.2/85.8	10.1	25.03	15.6
	16.8	24.80	18.4
	19.2	25.05	15.3
	38.1	24.74	19.4
	61.7	25.00	16.1
30.7/69.3	14.0	23.93	29.53
	21.4	24.32	29.02
	22.9	23.92	29.55
	31.7	23.93	29.53
	51.6	24.00	29.45
69.8/30.2	17.3	20.60	82.9
	30.1	20.91	77.4
	47.2	20.50	84.7
	61.3	20.42	86.4
	77.9	21.08	74.0

表 7 不同转化率下的 AN-MA 共聚物组成

AN/MA	转化率, %	N %	共聚物中 MA 克分子数
86.9/13.1	20.8	20.49	15.1
	24.3	21.10	13.4
	35.2	20.30	15.4
	40.9	20.94	13.9
	53.6	21.10	13.4
69.3/30.7	10.0	14.26	34.4
	27.8	14.83	32.5
	42.5	14.48	33.7
	50.5	15.47	30.4
	62.5	15.04	31.8
50.5/49.5	19.7	9.40	52.8
	36.8	9.20	53.6
	52.6	10.03	50.2
	60.9	9.56	52.2
	67.5	9.85	50.9
30.5/69.5	10.5	3.93	77.9
	13.2	3.82	78.5
	29.0	4.07	77.2
	38.9	4.42	75.4
	54.0	4.47	75.2

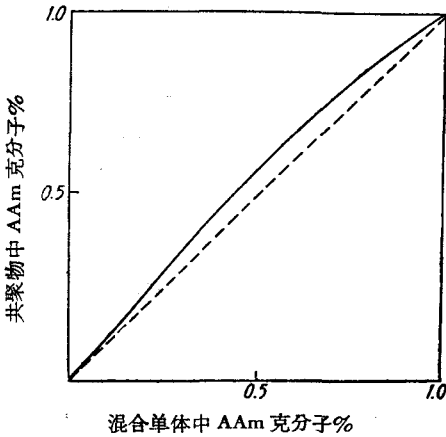


图 7 AAm-AN 共聚合曲线

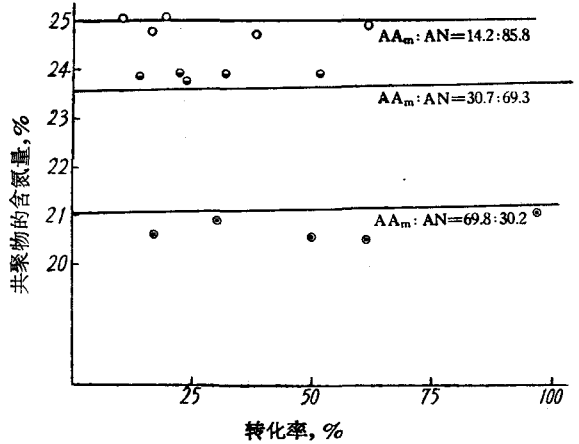


图 8 AAm-AN 在 52% NaSCN 中共聚合时不同转化率下的组成(实线系按 Skeist 公式计算用含氮量表示的理论曲线)

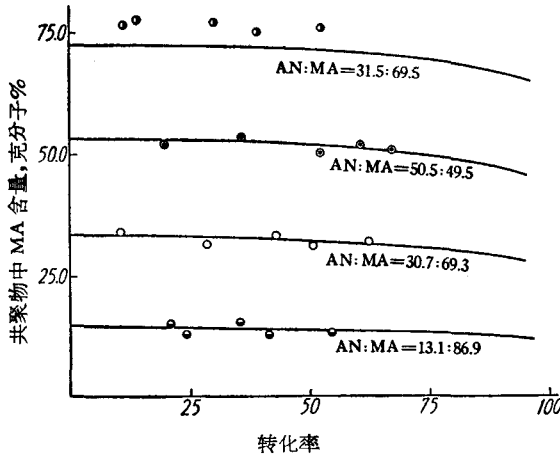


图 9 AN-MA 在 52% NaSCN 中共聚合时不同转化率下的组成(实线系按 Skeist 公式)

组成列于表 6 及表 7, 并和按 Skeist 公式所计算的理论曲线近似地符合。示于图 8 及图 9。

由图 8 及图 9 可以看到, 在不同转化率下的共聚物组成相差不大, 亦即, 这两组单体对在浓硫氰酸钠溶液中共聚合时所得共聚物的组成均匀, 从而在实际应用上, 一次投料就可获得组成比较均匀的共聚物, 而不必在聚合过程中控制某一单体的浓度。

摘 要

1. 测定了丙烯酰胺和丙烯腈在几种浓无机盐溶液中, 各种不同浓度 NaSCN 中, 以及 4.8% KCl 中的竞聚率, 所得结果彼此相近。
2. 测定了丙烯腈和丙烯酸甲酯在 52% NaSCN, 64% ZnCl₂ 中的竞聚率。
3. 此两组单体在 52% NaSCN 中共聚合时, 在不同转化率下的共聚物组成基本上符合按 Skeist 公式所计算的结果。

致謝 本文写作过程中得到冯新德教授、卢锡鋐副教授、蒋硕健同志的指导、帮助以及进行有益的讨论,在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] H. Reichert, *Faserforsch. u. Textiltech.* **5**, 204 (1954).
- [2] 鴨川博美, *工业化学杂志(日本)* **61**, 1298 (1958).
- [3] M. L. Miller, *Canad. J. Chem.* **36**, 303 (1958).
- [4] 柚口贞夫、渡边正元, *高分子化学* **15**, 129 (1958).
- [5] 柚口贞夫、渡边正元, *高分子化学* **18**, 613 (1961).
- [6] C. S. Marvel, R. Schwen, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 6003 (1957).
- [7] T. Tamikado, Y. Iwakura, *J. Polymer Sci.* **36**, 529 (1959).
- [8] I. Skeist, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1781 (1946).
- [9] 柚口贞夫、渡边正元, *高分子化学* **18**, 386 (1961).
- [10] J. O. Cole, C. R. Parks, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 61 (1946).
- [11] В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, *Высокомол. соед.* **2**, 765 (1960).
- [12] M. Imoto, T. Otsu, S. Shimizu, *Makromol. Chem.* **65**, 174 (1963).
- [13] M. Imoto, T. Otsu, Y. Harada, *Makromol. Chem.* **65**, 180 (1963).
- [14] 吉田正俊、田内启介, *高分子化学* **20**, 550 (1963).

THE MONOMER REACTIVITY RATIOS AND THE COMPOSITION OF COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE WITH ACRYLAMIDE AND METHYL ACRYLATE COPOLYMERIZED IN CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS OF INORGANIC SALTS

LI FOO-MIEN, CHEN YUNG-LEH, WANG LI-CHENG,
WEI HUI-CHUENG AND YEH LIEN-HWA
(*Department of Chemistry, Peking University*)

ABSTRACT

Copolymerization of acrylonitrile (AN) with acrylamide (AAM) in concentrated aqueous solutions of inorganic salts, such as 52% NaSCN, 60% ZnCl₂, 34% Mg(ClO₄)₂, and in various concentrations of aqueous solution of NaSCN at 60 ± 0.1°C, initiated by azo-bis-isobutyronitrile, has been studied. It has been found that the monomer reactivity ratios of the monomer pair in various concentrations of inorganic salt solutions are almost similar to one another and also similar to the result obtained from the copolymerization carried out in water medium as reported by Reichert.

Copolymerization of Acrylonitrile with methyl acrylate (MA) in 52% NaSCN and 64% ZnCl₂ has been also studied.

Results show that the composition of AN-AAM, AN-MA Copolymers at any degree of polymerization conversion is approximately in agreement with the results calculated from the Skeist equation.