

Включение электронов азота в общую систему сопряжения отражается и на химических свойствах аминополимера, ослабляя его основные свойства. Вследствие этого попытки измерить статическую обменную емкость не дали результатов.

B. B. Фарафонов, Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин,
T. И. Назарова

Поступило в редакцию
12 I 1972

УДК 541.(64+459)

О КОНСТАНТЕ РАСПАДА ДИЦИКЛОГЕКСИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТА В ГЕТЕРОФАЗНЫХ УСЛОВИЯХ

Нами обнаружено возрастание эффективности инициирования при распаде инициатора радикального типа в присутствии добавок полимера. Исследована зависимость кинетических параметров (константа распада k_p , скорость инициирования v_i и эффективность инициирования f) на примере распада дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦК) в условиях, имитирующих полимеризаты, типичные для гетерофазных систем [1]. Определение k_p и f проводили в условиях добавления различных количеств глюбулярного полимера — полиметакриловой кислоты (ПМАК) к метиловому эфиру изомасляной кислоты (МИК), пространственному аналогу звена полимера — полиметилметакрилата. ПМАК нерастворима в МИК, но может ограниченно набухать в последнем. Константу распада ДЦК (очищали перекристаллизацией из ацетона, перекисность составляла 99,9%) определяли термографическим методом, расчет ее значения был выполнен по [2]. Значения v_i и f были экспериментально определены нефелометрическим методом при ингибировании иодом [3]. Значения v_i , v_p , f представлены в таблице.

Значения некоторых параметров распада ДЦК в присутствии
ПМАК при 60 и 75°

ПМАК, %	$v_i \cdot 10^4$, мол/л·сек		$k_p \cdot 10^3$, сек ⁻¹		Период индукции $\tau_{инд} \cdot 10^{-2}$, сек.		f	
	60°	75°	60°	75°	60°	75°	60°	75°
0	1,62	10,80	0,53	2,00	31,2	13,2	0,078	0,044
1	2,10	6,50	0,41	1,28	30,0	9,9	0,081	0,091
5	1,76	5,70	0,35	1,00	25,2	9,0	0,106	0,123
10	2,14	5,37	0,33	1,05	22,0	8,1	0,120	0,120
20	2,45	3,74	0,34	1,00	12,0	7,8	0,147	0,124

Из таблицы видно, что k_p ДЦК с увеличением количества полимера падает для обеих температур, в то время как величина f значительно растет. Мы считаем, что впервые обнаруженный факт роста f при имитации полимеризатов, типичных для фазово-несовместимых систем, может указывать на катализитическое влияние полимера на акт инициирования с помощью перкарбонатов.

Напомним, что в условиях гомогенной полимеризации k_p и f падают с ростом концентрации полимера в полимеризующейся системе [4, 5].

B. З. Погорелко, A. B. Рябов, L. N. Нистратова

Поступило в редакцию
20 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

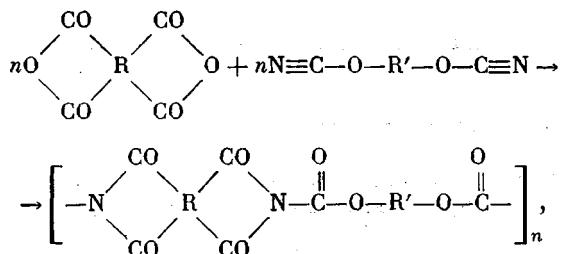
1. К. Бемфорд, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
 2. К. Е. Ваггетт, Appl. Polymer Sci., 11, 1617, 1967.
 3. Г. С. Нэтонд, У. Н. Сен, Ч. Е. Водгер. J. Amer. Chem. Soc., 77, 3244, 1955.
 4. Г. М. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Алма-Ата, 1968.
 5. А. В. North, G. A. Reed, Trans. Faraday Soc., 57, 859, 1961.
-

УДК 541.64:547 (239+585)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАНГИДРИДОВ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С АРИЛДИЦИАНАТАМИ

Нами осуществлен синтез полимеров нового типа, названных полиимидокарбаматами, реакцией диангидридов тетракарбоновых кислот с арилдицианатами, проводимой в расплаве или в растворе высококипящего органического растворителя.

Реакция протекает по схеме



где R и R' — ароматические радикалы.

В качестве исходных продуктов для синтеза полиимидокарбаматов были использованы диангидриды таких кислот, как пиromеллитовая и 3,4,5',4'-дифенилоксидтетракарбоновая, а в качестве арилдицианатов 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропан, 2,2-бис-(4-цианато-3-метилфенил)пропан, 3,3-бис-(4-цианатофенил)фталид, 9,9-бис-(4-цианатофенил)флуорен и другие.

Полученные полимеры в зависимости от структуры исходных соединений имели температуру размягчения в области 230—260°, температуру начала разложения на воздухе 300—350° (из данных ТГ, 4,5 град/мин) и η_{sp} в ДМФА до 0,5 д.л./г.

Строение полиимидокарбаматов было доказано с помощью данных элементного анализа и ИК-спектроскопии. Кроме того, для идентификации строения полученных полимеров осуществлен также синтез модельных соединений на основеmono- и бифункциональных циановых эфиров и ангидридов кислот, в том числе N-(феноксикарбонил)фталимид, бис-N,N'-(феноксикарбонил)пиromеллитимид и 4,4'-бис-(N-феноксикарбонил)фталимид-2,2-пропан.

Эти модельные соединения были получены с высокими выходами, имели элементный состав, близкий к расчетному, и т. п.л. 147—148° (лит. данные [1] 148—150°), 288—289 и 116—119° соответственно.

*B. B. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов,
А. А. Майорова*

Поступило в редакцию
1 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Grigat, Angew. Chem., 82, 81, 1970.