

в волокнах из гибкоцепных (алифатических) полимеров (таблица). Если для вторых характерна достаточно низкая доля «держащих» нагрузку цепей, не превышающая 0,1–0,2, то для первых эта величина оказывается не ниже 0,5 и даже может приближаться к единице. Причина этого явления, по-видимому, заключается в ограниченности возможных конформаций макромолекул для термостойких полимеров, особенно для ароматических полиамидов *пара*-структур. Следует ожидать, что увеличение доли держащих нагрузку цепей в аморфных участках термостойких волокон приведет к существенному увеличению их прочности.

Действительно, в настоящее время, когда изучение термостойких волокон находится, по-видимому, еще в начальной стадии, для волокон на основе поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерефталамида уже достигнута прочность до 300 кГ/мм². С другой стороны, для гибкоцепных полимеров были использованы наиболее прочные образцы с разрывной прочностью 100–200 кГ/мм² и кратностью вытяжки, приближающейся к максимально возможной для данного полимера.

Следует принять во внимание также следующие представления. Относительно невысокие разрывные прочности термостойких волокон при большой доле проходных цепей могут быть связаны с особенностями их надмолекулярной структуры, когда ориентационное вытягивание волокон не может привести к существенному перестроению макромолекул либо к «залечиванию» заложенных дефектов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
28 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., *B14*, 308, 1972.
2. W. W. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., *3*, 266, 1960.
3. И. Сакурада, Т. Ито, К. Накамае, Химия и технол. полимеров, 1964, № 10, 19.
4. M. Asahina, S. Enomoto, J. Polymer Sci., *59*, 101, 1962.
5. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, Н. Д. Минькова, И. М. Старк, Механика полимеров, 1972, 771.
6. G. S. Fielding-Russel, Text. Res. J., *41*, 860, 1971.

УДК 541.64:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ *бис*-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОКАРБОКСИЛАТОВ МАРГАНЦА (III) И РАДИКАЛА БЕНФИЛЬДА

**К. В. Белогородская, В. Г. Шibalович, Г. И. Иванова,
А. Ф. Николаев**

В работе [1] нами были приведены результаты изучения общей кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) и винилацетата (ВА) в присутствии *бис*-ацетилацетонатотрифторацетата марганца (III) (БААТФ), показавшие, что реакции протекают с высокими скоростями и характеризуются малыми величинами энергии активации ($E_{обн}=10-12 \text{ ккал/моль}$).

В настоящем сообщении представлены новые данные по исследованию реакции инициирования полимеризации вышеуказанных мономеров под влиянием ряда *бис*-ацетилацетонатокарбоксилатов марганца (III) методом ингибирования. В качестве ингибитора нами был использован радикал

Бенфильда (РБ), который является наиболее пригодным для количественных исследований в случае MMA и ВА [2].

MMA и ВА очищали по ранее описанным методикам [1]; синтез и очистку бис-ацетилацетонатокарбоксилатов марганца (III) производили согласно [3]; синтез РБ был осуществлен по известной методике [4].

Кинетику ингибираванной полимеризации мономеров изучали дилатометрическим методом. Предварительные опыты по ингибираванной полимеризации ВА в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) и РБ показали хорошее совпадение с данными Тюдеша [5].

Этилацетат марки х.ч. сушили над P_2O_5 и перегоняли; т. кип. $77,2^\circ$ [6]. Метилизобутират синтезировали обычным способом из изомасляной кислоты и метилового спирта; эфир сушили над $MgSO_4$, затем над P_2O_5 и подвергали фракционной перегонке. Используемая для работы фракция имела следующие константы: т. кип. $92,3^\circ$, n_{D}^{20} 1,3840 что находилось в соответствии с литературными данными [6].

Изучение кинетики распада БААТФ в различных средах производили иодометрическим методом [7].

Ингибираванная полимеризация ВА и MMA в присутствии БААТФ * и РБ

T, °C	$w_i^{**} \cdot 10^4$, мол/л·сек	$k_i^{**} \cdot 10^4$, сек ⁻¹	E_i	$E_p - \frac{1}{4}E_0$	$E_{общ}$
			ккал/моль		
Винилацетат					
60	7,09	5,46	12,0	4,9	10,9
50	4,02	3,10			
40	2,06	1,58			
Метилметакрилат					
60	5,72	4,40	15,2	5,2	12,7
50	3,08	2,40			
40	1,44	1,10			

* [БААТФ] = $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
** w_i и k_i — среднее 4—8 измерений.

Кинетическое исследование ингибираванной полимеризации ВА и MMA под действием БААТФ были проведены в интервале температур $40\text{--}60^\circ$ при концентрации ингибитора (РБ) ($0,5\text{--}3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (таблица)). РБ вызывает четкое ингибиование полимеризации, период индукции прямо пропорционален его концентрации. После израсходования РБ процесс быстро достигает стационарной скорости, равной скорости полимеризации мономеров в отсутствие ингибитора. Наблюданная пропорциональность величины индукционного периода начальной концентрации РБ $[Z]_0$ (рис. 1) и отсутствие замедления после периода ингибиования $\tau_{инг}$ в исследуемом диапазоне концентраций позволяет использовать для расчета скоростей инициирования уравнение $w_i = [Z]_0 / \tau_{инг}$, пригодное в случае применения эффективных ингибиторов [8].

Исследование кинетики термического распада БААТФ в среде насыщенных аналогов ВА и MMA — этилацетата и метилизобутирате (рис. 2) позволило установить влияние природы растворителя на скорость реакции распада металлохелата и оценить величину эффективности реакции инициирования. Значения константы скорости распада БААТФ в диоксане, этилацетате и метилизобутирате $k_{расп} \cdot 10^{-4} = 2,12; 5,80$ и $6,57$ сек⁻¹ соответственно.

Значения констант распада БААТФ рассчитывали по уравнению реакции первого порядка на основании экспериментального определения порядка реакции термического комплекса в выбранных средах в пределах исследуемых концентраций последнего.

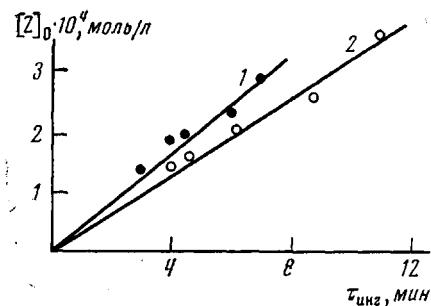


Рис. 1. Зависимость периода ингибирования ВА (1) и ММА (2) от концентрации ингибитора при 60°

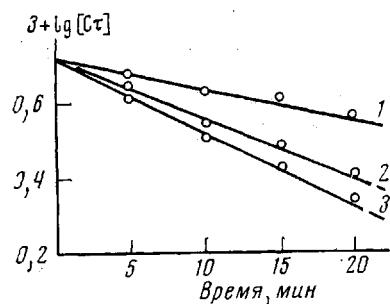


Рис. 2. Кинетика распада БААТФ при 60° в диоксане (1), этилацетате (2) и метилизобутирате (3); [БААТФ] = $5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Метилизобутират и этилацетат, обладая большей нуклеофильной способностью по сравнению с диоксаном, ускоряют распад БААТФ приблизительно в 3 раза, что указывает на заметное влияние природы растворителя на распад комплекса.

Считая, что в результате термического распада комплексов марганца (III) происходит генерирование одного свободного радикала по схеме:

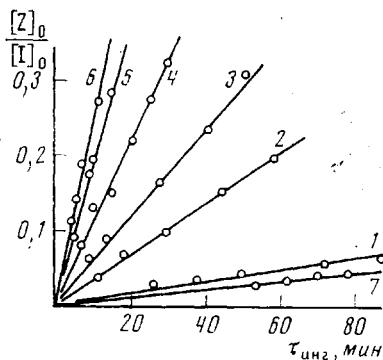


Рис. 3. Зависимость $[Z]_0/[I]_0$ от $\tau_{\text{ин}}^{\text{г}}$ для различных бис-ацетилацетонатокарбоксилатов марганца (III) при ингибированной полимеризации ММА в присутствии РБ при 60°:

1 — $\text{Mn}(\text{Ac})_2\text{OCOCH}_3$; 2 — $\text{Mn}(\text{Ac})_2\text{OCOH}$; 3 — $\text{Mn}(\text{Ac})_2\text{OCOCH}_2\text{Cl}$; 4 — $\text{Mn}(\text{Ac})_2\text{OCOCH}_2\text{Cl}$; 5 — $\text{Mn}(\text{Ac})_2\text{OCOCCl}_3$; 6 — $\text{Mn}(\text{Ac})_2\text{OCOCF}_3$; 7 — $\text{Mn}(\text{Ac})_3$ ($\text{Ac} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$)

$\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{OCOCF}_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)\text{OCOCF}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^{\cdot}$ [9], вычисленные значения эффективности реакции инициирования в присутствии БААТФ по уравнению $w_{\text{и}} = k_{\text{расп}} f[I]$ составляют 0,9 для ВА и 0,7 для ММА.

Таким образом, анализ и сравнение экспериментальных данных показывает, что на скорость реакции инициирования оказывает заметное влияние природа мономера. Наблюдаемый эффект связан с взаимодействием мономеров с металлохелатом с образованием переходного донорно-акцепторного комплекса. Возможность такого взаимодействия определяется наличием вакантных d -орбиталей у Mn^{3+} и электронодонорной способностью мономеров, определяемой, в первую очередь, нуклеофильной способностью содержащейся карбонильной группы. Лабильность неподеленной электронной пары кислородного атома карбонильной группы ВА и отсутствие стерических препятствий при практической одинаковой электрононасыщенности карбонильных кислородов мономеров [10] делают ВА более способным к комплексообразованию по сравнению с ММА, что и отражается на кинетике реакций инициирования их полимеризации.

Кинетические кривые ингибированной полимеризации ММА, полученные в присутствии РБ и других представителей бис-ацетилацетонатокарбоксилатов марганца (III) (рис. 3), имеют аналогичный характер, как

и в случае БААТФ. Это дает возможность оценить влияние природы кислотного лиганда на скорость реакции инициирования.

Константы скоростей реакции инициирования полимеризации ММА при 60° под влиянием бис-ацетилацетонатокарбоксилатов марганца (III) в присутствии РБ, ДАК и перекиси бензоила (ПБ) [8] приведены ниже.

Инициатор *	1	2	3	4	5	6	7	ДАК	ПБ
$k_i \cdot 10^4$, сек ⁻¹	0,144	0,8	1,3	2,7	3,8	4,4	0,138	0,16	0,05

Эти данные и данные рис. 3 позволяют считать, что инициирующая активность монозамещенных хелатов марганца (III), оцениваемая по константе инициирования, увеличивается в ряду: 7 < 1 < 2 < 3 < 4 < 5 < 6. Этот ряд симметричен ряду скоростей полимеризации указанного мономера в присутствии данных комплексов [1]. Как видно, инициирующая активность металлохелатов существенным образом зависит от природы кислотного лиганда: наибольшим эффектом обладают БААТФ и бис-ацетилацетонатотрихлорацетат марганца (III), наименьшим — *трис*-ацетилацетонат марганца. Замещение одного ацетилацетонатного лиганда в молекуле *трис*-ацетилацетоната марганца на кислотный и введение электроноакцепторных заместителей в радикал приводят к получению высокоэффективных инициаторов радикальной полимеризации, обладающих высокой константой скорости распада и низкой энергией активации реакции инициирования по сравнению с обычными инициаторами радикальных процессов ДАК, ПБ [8].

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
1 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. Г. Шibalович, Г. П. Стареевская, Высокомолек. соед., **B13**, 837, 1971.
2. Ф. Тюдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», 1968, стр. 23.
3. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. Г. Шibalович, Авт. свид. 283187, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 31.
4. Ф. Тюдеш, Т. Бережных-Фельдеш, М. Азори, Acta chim. Hung., **24**, 91, 1960.
5. Ф. Тюдеш, Т. Бережных-Фельдеш, М. Шимони, Высокомолек. соед., **A9**, 2284, 1967.
6. Л. Вайсбергер, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
7. С. А. Шапиро, Я. А. Гуревич, Аналитическая химия, «Высшая школа», 1968, стр. 284.
8. Х. С. Барадасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
9. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. Г. Шibalович, Е. А. Андреева, Л. В. Богданова, М. В. Виноградов, Ж. прикл. химии, **12**, 2718, 1973.
10. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970.

УДК 541.64:542.954:547.298

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ε-КАПРОЛАКТАМА

А. А. Изыннеев, Ж. П. Мазуревская, В. В. Коршак

Ранее [1, 2] была показана возможность получения смешанных полiamидобензимидазов на основе ароматических тетрааминов, дифенилового эфира себациновой кислоты и гексаметилендиамина в результате совместного проведения реакции поликлинизации и полiamидирования.

В настоящей работе в качестве амидообразующего реагента использован ε-капролактам (КЛ).

* Номера инициаторов соответствуют номерам кривых на рис. 3.