

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. Багадасарьян, 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

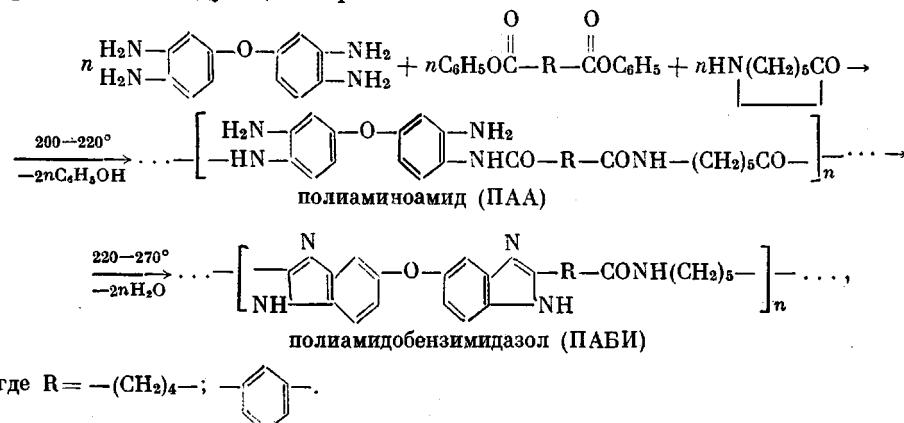
Ранее [1, 2] была показана возможность получения смешанных полiamидобензимидазов на основе ароматических тетрааминов, дифенилового эфира себациновой кислоты и гексаметилендиамина в результате совместного проведения реакции поликлинизации и полiamидирования.

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

* Номера инициаторов соответствуют номерам кривых на рис. 3.

На примере поликонденсации 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, дифениловых эфиров адипиновой и изофталевой кислот и КЛ изучено влияние на процесс поликонденсации таких факторов, как температура, продолжительность реакции, вакуум, а также влияние соотношения исходных веществ и добавок монофункциональных соединений. Синтез сополимеров проводили по методике [1].

Реакцию образования полиамиидобензимидазолов на основе КЛ можно представить следующим образом:



В результате реакции образуются именно сополимеры — полиамидобензимидазолы, на что указывает их растворимость в трикрезоле, так как гомополибензимидазолы в трикрезоле не растворимы.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают наличие в сополимерах амидных звеньев. В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения при

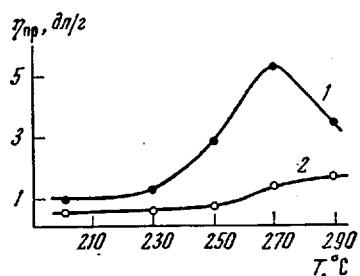


Рис. 1. Зависимость η_{sp} полиамидо-бензимидазолов от температуры реакции при продолжительности 5 час. Полимер на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, КД и дифениладипината (1) или дифенилизофталата (2)

1680–1630 cm^{-1} , характерные для колебаний C=O вторичных амидов (полоса амид-I) и 1570–1515 cm^{-1} , характерные для деформационных колебаний N–H (полоса амид-II).

Полученные сополимеры представляют собой твердые коричневатые роговидные продукты или вспененную объемную массу в случае дифенил-изофталата, полностью растворимые на холода в концентрированных серной и муравьиной кислотах, ДМФА, при нагревании полностью или частично в трикрезоле, бензиловом спирте и ледяной уксусной кислоте.

Как видно из рис. 1, полимеры с наибольшими значениями η_{sp} образуются при $270-290^\circ$. Увеличение продолжительности реакции свыше 7 час. практически не сказывается на вязкости полимера (рис. 2).

Элементный состав продуктов, полученных при 200–220°, соответствует полиаминоамидному звену, а у полимеров, синтезированных при 270 и 290°, приближается к составу звена соответствующих полиамидобензимидазолов (таблица). Замыканию имидазольных циклов способствует более высокая температура; при низкой температуре (200–220°) реакция идет в основном в сторону образования полиаминоамидаимидной цепи.

Сополимеры с наибольшим значением $\eta_{\text{пр}}$ растворов образуются при эквимольном соотношении исходных реагентов (рис. 3, а).

Избыток КЛ до 5 мол. % резко понижает $\eta_{\text{пр}}$ в случае использования адипиновой кислоты от 5,34 до 2,96 дл/г. Дальнейшее увеличение избытка КЛ понижает вязкость незначительно. В случае же использования изофталевой кислоты при синтезе полиамидобензимидазолов наличие избытка КЛ (до 50 мол. %) практически не влияет на вязкость образующихся сополимеров.

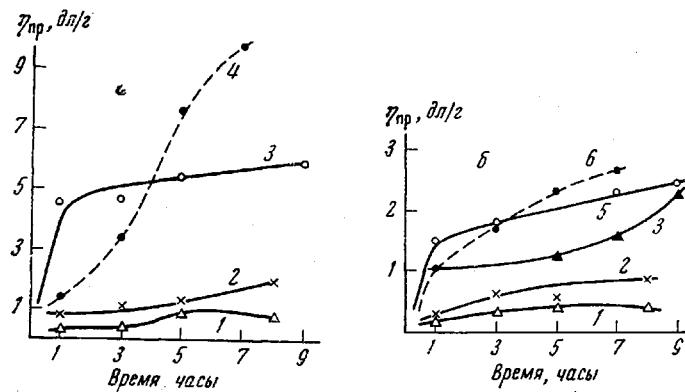


Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ полиамидобензимидазолов на основе дифениладипината (а) и дифенилизофталата (б) от продолжительности реакции при 200 (1); 230 (2); 270 (3, 5); 250 (4) и 290° (5) на воздухе (1–3, 5) и в вакууме (4, 6)

При наличии в реакционной смеси незначительных количеств монофункциональных реагентов той же химической природы, что и исходные мономеры, $\eta_{\text{пр}}$ растворов полимеров резко уменьшается. Сопоставление кривых на рис. 3, б показывает, что действие монофункциональных кислот оказывается более сильным, чем действие α -нафтиламина.

Таким образом, процесс образования полиамидобензимидазолов на основе ароматических тетрааминов, КЛ и дифениловых эфиров дикарбоновых кислот отличается большей сложностью по сравнению с процессами образования полиамидов и полибензимидазолов. На первых этапах, когда происходит образование в основном аминоамилоамидных звеньев, реакция, очевидно, является равновесной и подчиняется некоторым закономерностям последней.

Состав и приведенная вязкость сополимеров на основе КЛ, полученных при нагревании в течение 5 час.

R	T, °C	Элементный состав сополимеров, %						$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	
		вычислено *			найдено				
		C	H	N	C	H	N		
$-(\text{CH}_2)_4-$	200–220	63,55	6,89	15,44	63,76	6,77	15,56	0,92	
	250	69,04	6,52	16,77	65,14	6,57	15,61	2,64	
	270				68,55	6,33	16,25	5,34	
$-\text{C}_6\text{H}_4-$	200–220	65,95	5,76	14,78	65,96	5,64	14,84	0,39	
	250	71,38	5,80	16,00	66,75	5,57	15,14	0,64	
	270				69,59	5,51	15,44	1,28	
	290				70,45	5,44	15,66	1,66	

* Первая строка — для соответствующего ПАА, вторая — для ПАБИ.

На более поздних этапах реакции, когда макромолекулы в основном содержат амидобензимидазольные звенья, процесс до какой-то степени теряет равновесный характер, так как бензимидазольные циклы устойчивы и не деструктируются в условиях реакции.

3,3'4,4'-Тетрааминодифениловый эфир синтезировали по способу [3]; т. пл. 150–151° (лит. данные 154–155°).

Дифениловые эфиры адипиновой и изофталевой кислот получали сплавлением соответствующих дихлорангидридов с фенолом с последующей перекристаллизацией из

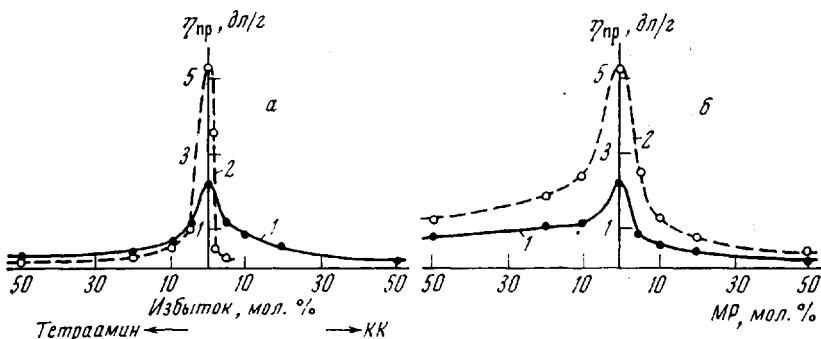


Рис. 3. Изменение $\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ных растворов сополимеров на основе дифенилизофталата (1) и дифениладипината (2) в зависимости от избытка исходных веществ (а) и от количества добавленных монофункциональных реагентов (б): пальмитиновой кислоты (26, правая часть), фенилового эфира бензойной кислоты (16, правая часть) и α -нафтиламина (16, 26, левая часть); КК – кислотные компоненты, МР – монофункциональные реагенты

метанола. Т. пл. дифениладипината 107–109° (105–106° [4]), т. пл. дифенилизофталата 137–139° (137–138° [5]). КЛ имел т. пл. 68–69° (68–69° [4]). Приведенную вязкость измеряли для 0,5%-ных растворов КЛ в муравьиной кислоте при 20°.

Бурятский институт естественных наук
Бурятского филиала СО АН ССР

Поступила в редакцию
7 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынцев, Т. Н. Шишкина, Высокомолек. соед., 6, 901, 1964.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынцев, Изв. АН ССР, серия химич. 1964, 2104.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, М. А. Сурикова, Авт. свид. 176398, 1965.
4. Словарь органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1949, 392.
5. J. Scheder, Ber. 7, 707, 1874.

УДК 541.64:547.462.3

О ПРИЧИНАХ УСКОРЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИМИДОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

**И. И. Мигунова, Н. М. Жарова, Д. П. Кирюхин,
И. М. Баркалов, В. С. Иванов**

Ранее сообщалось, что под действием ионизирующих излучений имиды малеиновой кислоты в твердой фазе полимеризуются с автоускорением (кинетические кривые «выход – время» имеют S-образную форму) [1–4]. Такое явление связывают или с ломкой кристаллической решетки в мономере в процессе полимеризации [5], или с накоплением активных центров вследствие того, что обрыв в твердом мономере затруднен [6, 7].