

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

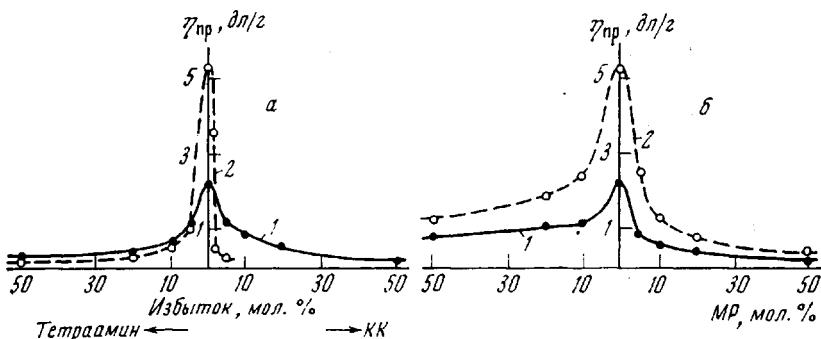


Рис. 3. Изменение $\eta_{\text{пп}}$ 0,5%-ных растворов сополимеров на основе дифенилизофталата (1) и дифениладипината (2) в зависимости от избытка исходных веществ (а) и от количества добавленных монофункциональных реагентов (б): пальмитиновой кислоты (26, правая часть), фенилового эфира бензойной кислоты (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].

В связи с этим представлялось целесообразным попытаться выяснить природу автоускорения, наблюдаемого при твердофазной полимеризации имидов малеиновой кислоты. Для этого была исследована кинетика процесса с использованием калориметрической техники, позволяющей непосредственно фиксировать тепловыделение, связанное с полимеризацией [8].

Объектом исследования был избран имид малеиновой кислоты — мальмид (МИ).

Мальмид, перекристаллизованный из свежеперегнанного этилацетата, имел т. пл. $92 \pm 0,5^\circ$.

Для калориметрических исследований мономер (0,35 г) помещали в медную кювету, дегазировали и запаивали при остаточном давлении 10^{-3} тор. Использовали дигитермический калориметр, описанный [8]. Облучение проводили γ -излучением Co^{60} .

Для гравиметрических исследований мономер облучали в тонкостенных узких стеклянных ампулах, заполненных гелием.

Предварительные исследования ЭПР показали, что в МИ, так же как и в других имидах малеиновой кислоты [9, 10], активные центры, возникающие в результате облучения, имеют радикальную природу.

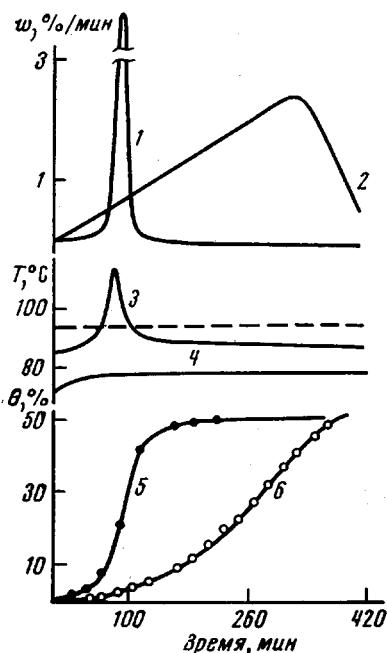


Рис. 1.

Рис. 1. Полимеризация МИ в поле γ -излучения мощностью дозы 10 Мрад/час при 86 (1, 3, 5) и 76° (2, 4, 6)

1, 2 — калориметрические кривые изменения скорости тепловыделения (скорости полимеризации); 3, 4 — изменение температуры в центре блока образца; 5, 6 — интегральные кривые тепловыделения (выхода полимёра)

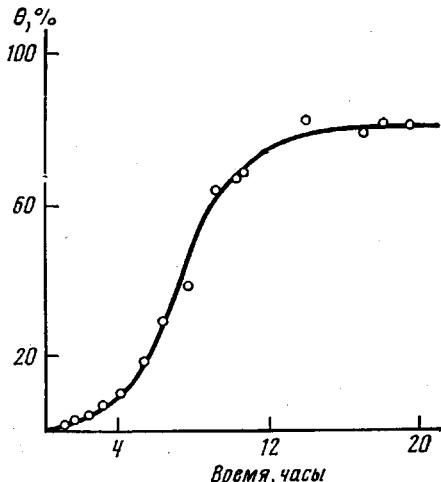


Рис. 2

Рис. 2. Кинетическая кривая полимеризации МИ в поле γ -излучения (3 Мрад/час, 76°)

Начиная с некоторого момента времени после включения источника γ -излучения, становится заметным ускоряющееся во времени тепловыделение, связанное с полимеризацией МИ. Для доказательства того, что наблюдаемое тепловыделение связано именно с полимеризацией, проводили эксперимент в той же калориметрической кювете, но с полимальмидом. В этом случае никакого тепловыделения не наблюдалось.

На рис. 1 приведены кривые изменения скорости тепловыделения (кривая 1) и температуры (кривая 3) в центре образца МИ. При сопоставлении этих кривых видно, что внутри образца идет разогрев, и к моменту появления максимума скорости на калориметрической кривой наблюдается

и максимальная температура. Температура повышается на $\sim 20^\circ$ и превышает даже т. пл. МИ; температура блока калориметра повышается при этом лишь на $1,5^\circ$. Таким образом, в этом эксперименте полимеризация твердого мономера протекает в неизотермических условиях, и наблюдаемое ускорение процесса (рис. 1, кривая 5) может быть связано с саморазогревом. Чтобы провести реакцию в изотермических условиях, была уменьшена скорость полимеризации снижением температуры в блоке до 76° . Изменение скорости тепловыделения представлено на рис. 1 (кривая 2), откуда видно, что в этом случае разогрева в мономере практически не происходит (рис. 1, кривая 4). Скорость растет линейно со временем облучения, достигая максимума, а затем наблюдается ее спад.

Из сопоставления интегрального тепловыделения в каждом калориметрическом эксперименте с выходом полимера, определенным гравиметрически, была определена величина теплоты полимеризации МИ в твердой фазе в области $72\text{--}89^\circ$, составляющая $12,6 \pm 0,2$ ккал/моль. Теплота полимеризации МИ при химическом инициировании в диоксане и диметилформамиде — 21 ккал/моль, в хлорбензоле — 16,1 ккал/моль [11].

На основании калориметрических кривых и определенной нами теплоты полимеризации были построены кинетические кривые твердофазной полимеризации МИ (рис. 1, кривые 5 и 6).

Известно, что в твердой фазе реакции обрыва затруднены. Стационарное состояние, при котором концентрация активных центров становится постоянной, за время протекания реакции установиться не успевает. Активные центры накапливаются с дозой облучения, а накопление активных центров во времени ведет к увеличению скорости инициирования, и следовательно, скорости полимеризации. Действительно, в МИ, который полимеризуется по радикальному механизму, радикалы накапливаются линейно с дозой облучения почти до 150 Мрад [10] по закону $A = GI t$, где A — концентрация активных центров; G — радиационно-химический выход; I — мощность дозы облучения; t — время реакции.

Тогда получим следующее выражение для скорости полимеризации

$$w = k_p G I [M]_0 t \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что скорость растет линейно со временем, что справедливо для небольших степеней конверсии мономера. Интегрируя уравнения (1) по времени, получим следующее выражение для выхода полимера (θ):

$$\theta = ([M]_0 - [M]) / [M]_0 = \frac{k_p G I}{2} t^2, \quad (2)$$

т. е. θ изменяется пропорционально квадрату времени. Эти закономерности мы и наблюдали на опыте при проведении реакции в изотермических условиях (рис. 1, кривая 6).

Таким образом, автоускорение при твердофазной полимеризации МИ связано с увеличением скорости инициирования за счет накопления активных центров в процессе радиолиза мономера аналогично тому, как было показано ранее для твердофазной полимеризации ацетальдегида [12].

Этот вывод был подтвержден также гравиметрическим экспериментом, где особое внимание уделялось обеспечению изотермичности условий облучения. Для улучшения отвода тепла, выделяющегося в ходе реакции, навеска мономера была уменьшена вдвое, мономер распределяли в тонкостенной и узкой ампуле, вакуумированные ампулы с МИ заполняли гелием, снижая скорость инициирования уменьшением мощности дозы облучения до 3 Мрад/час. Все это позволило избежать возможных перегревов в объеме образца МИ. Кинетическая кривая, полученная в этом эксперименте, представлена на рис. 2.

Вплоть до точки перегиба (т. е. до максимальной скорости) экспериментальная кривая на рис. 2 хорошо описывается уравнением (2), после-

дующий спад скорости полимеризации может быть связан просто с расходом мономера в ходе реакции.

Принимая во внимание результаты настоящей работы, мы приходим к заключению, что при изучении кинетики полимеризации твердых мономеров необходимо уделять особое внимание обеспечению изотермичности условий, так как недостаточный теплоотвод может привести к саморазогреву и, как следствие этого, увеличению скорости полимеризации (автокатализ). При обеспечении изотермических условий (хороший теплоотвод) автоускорение процесса связано с увеличением скорости инициирования за счет накопления активных центров, так как в твердой фазе реакции обрыва затруднены.

Институт химической физики
АН СССР
Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
4 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, «Химия», 1967, стр. 186.
2. И. И. Мигунова, В. С. Иванов, Высокомолек. соед., A10, 633, 1968.
3. V. S. Ivanov, L. A. Petrukhno, L. F. Musienko, Europ. Polymer J., 6, 1539, 1970.
4. V. S. Ivanov, V. K. Smirnova, I. I. Migunova, V. A. Goldin, Proceed. Third Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Budapest, Akademiai Kiado, 1972, p. 629.
5. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
6. B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine, P. Colombo, J. Polymer Sci., 44, 117, 1960.
7. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 5, 461, 1971.
8. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 190, 1387, 1970.
9. И. И. Мигунова, А. М. Каплан, А. И. Михайлов, В. С. Иванов, И. М. Баркалов, Высокомолек. соед., A15, 977, 1973.
10. Д. А. Гордон, И. И. Мигунова, А. И. Михайлов, Докл. АН СССР, 213, 368, 1973.
11. R. M. Joshi, Makromolek. Chem., 62, 140, 1963.
12. D. P. Kiryukhin, I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, Europ. Polymer J., 10, 309, 1974.

УДК 541.64:547.39

ВЛИЯНИЕ рН СРЕДЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТАКРИЛАМИДА

Т. Г. Басова, Е. Н. Зильберман, Г. Н. Шварева,
В. Н. Черных

Сополимеризацией метакриловой кислоты (МАК) — M_1 и метакриламида (АМК) — M_2 получают технически важный сополимер метас, применяемый как защитный реагент в буровой технике [1]. Константы сополимеризации данной пары, по литературным данным [2], составляют при 70° соответственно $2,5$ (r_1) и $0,3$ (r_2). Вместе с тем известно [3], что нейтрализация кислотного компонента и изменение характера среды позволяют существенно изменять значения r_1 и r_2 и тем самым регулировать состав сополимера. Данные о влиянии рН реакционной среды при сополимеризации АМК и МАК в литературе отсутствуют.

В настоящей работе было исследовано влияние рН полимеризационной среды на относительную реакционную способность МАК и АМК.

Использовали МАК с содержанием основного вещества 99,8%, АМК т. пл. 111° . МАК нейтрализовали NaOH (ч.д.а.). рН растворов измеряли потенциометром ЛПУ-01 со стеклянным электродом.

Сополимеризацию водных растворов мономеров проводили в присутствии персульфата калия (0,1 вес. % мономеров) ампульным методом при $75 \pm 0,5^\circ$ до конверсии 5–