

Взаимодействие между хелатом и  $\text{CCl}_4$ , по-видимому, осуществляется за счет атома хлора, имеющего свободные электронные пары. Данные дериватографического анализа (табл. 3) позволяют сделать заключение об уменьшении устойчивости комплекса, а также о преимущественном разрушении с отщеплением карбоксилатного радикала. Из табл. 3 видно, что разложение бис-(ацетилацетоната)карбоксилатов Mn(III) в  $\text{CCl}_4$  начинается на  $10^\circ$  ниже, чем в отсутствие  $\text{CCl}_4$ .

Важным выводом, вытекающим из проведенного исследования, является образование непредельного карбоксилатного радикала при разложении хелата. Это отличается от опубликованных Бэмфордом результатов об образовании инициирующих процесс трихлорметильных радикалов в системе карбонил переходного металла —  $\text{CCl}_4$  [5].

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
4 IX 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Пушкирева, К. В. Белогородская, А. Ф. Николаев, Е. Д. Андреева, Ж. прикл. химии, 49, 937, 1976.
2. Л. И. Пушкирева, К. В. Белогородская, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., A20, 511, 1976.
3. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1973, 143.
4. К. В. Белогородская, Л. И. Гинзбург, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., B18, 208, 1976.
5. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, под ред. А. Джэнкинса и А. Ледвис, «Мир», 1977.
6. П. Вацулек, Химия полимеров, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1960.
7. Справочник химика, т. 2, «Химия», 1961.
8. С. А. Шапиро, Я. А. Гуревич, Аналитическая химия, «Высшая школа», 1963, стр. 884.
9. Л. Б. Яцумирский, Химические методы анализа, Госхимиздат, 1967, стр. 16.
10. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976, стр. 158.

УДК 541.64:547.39

#### ВЛИЯНИЕ ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТИАМИДА И ВОДЫ НА ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ И ИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ С МЕТАКАРИЛОНИТРИЛОМ

Баёрас Г. И., Алишаускене Т. Н., Славницкая Н. Н.,  
Эльсон В. Г., Егоров Б. А.

При изучении полимеризации акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот в растворах воды, формальдегида и ДМСО было установлено [1, 2], что константа скорости роста  $k_p$  уменьшается при переходе от воды к ДМСО. Это явление авторы связывают с наличием специфической сольватации в данных системах, заключающейся в образовании комплекса между растворителем и радикалами. Представляло интерес сравнить влияние протофильтных сред на реакционную способность АК и МАК, так как в литературе отсутствуют кинетические параметры, характеризующие полимеризацию АК и МАК в растворе гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) и его смеси с водой.

В данной работе приведены результаты раздельного определения значений  $k_p$  и  $k_o$  при полимеризации АК и МАК в растворах ГМФТА и смеси этого растворителя с 20% воды, с сохранением гомофазности системы, а также результаты их сополимеризации с метакарилонитрилом.

Методика очистки мономеров и растворителей приведена в работах [4–3]. Полимеризацию проводили под действием УФ-излучения (в области 365 нм) в присутствии ДАК при непрерывном и перемежающемся освещении согласно методике работы [4]. Сополимеризацию инициировали терморазложением ДАК при 70° и осуществляли по методике работы [3].

Абсолютные значения констант скоростей роста и обрыва рассчитывали из соотношения  $k_p \cdot k_o^{-1/2}$  и  $k_p \cdot k_o^{-1}$  (погрешность определения 12%). Величину  $k_p \cdot k_o^{-1/2}$

Таблица 1

Значения  $k_p/k_o^{1/2}$  при полимеризации АК и МАК в ГМФТА  
и смеси этого растворителя с 20% воды при 25°  
( $[M]_0 = 1,79$  моль/л,  $[ДАК] = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

Растворитель	$[Z] \cdot 10^4$ , моль/л	$v_{\text{инд}} \cdot 10^4$ , моль/л·с	$\tau_{\text{инд}}$ , мин	$v_{\text{и}} \cdot 10^{10}$ , моль/л·с	$v_{\text{и}}^{1/2} \cdot 10^4$ , моль/л·с	$k_p/k_o^{1/2}$ , л·моль $^{-1/2}$ ·с $^{-1/2}$
Акриловая кислота						
ГМФТА	6,10	0,17	128	8,07	2,80	0,033
ГМФТА с 20% H <sub>2</sub> O	4,68	0,87	90	8,67	2,95	0,164
Метакриловая кислота						
ГМФТА	5,48	0,23	99	9,10	3,16	0,040
ГМФТА с 20% H <sub>2</sub> O	4,68	0,87	46	16,97	4,42	0,118

вычисляли из скорости инициирования  $v_{\text{и}}$ , рассчитанной из продолжительности индукционного периода полимеризации  $\tau_{\text{инд}}$  в присутствии определенных количеств ингибитора  $[Z]$  — стабильного радикала (2,2',6,6'-тетраметилпиперидоноксил-1). Для определения  $k_p \cdot k_o^{-1}$  использовали метод врачающегося сектора (период осве-

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации АК и МАК с ГМФТА  
и смеси этого растворителя с 20% H<sub>2</sub>O при 25°  
( $[M]_0 = 1,79$  моль/л,  $[ДАК] = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

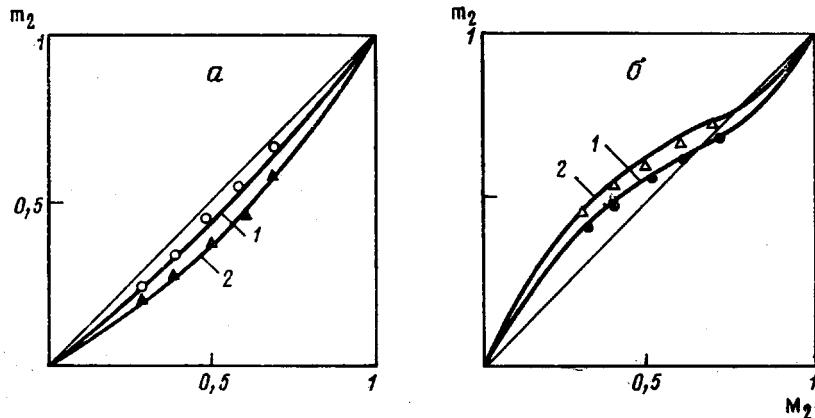
Растворитель	$v_{\text{П}} \cdot 10^4$ , моль/л·с	$v_{\text{ПП}}/v_{\text{П}}^*$	$T_{\text{осв}}$ , с	$\tau^{**}$ , с	$k_p/k_o \cdot 10^4$	$k_p$ , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$	$k_o \cdot 10^{-4}$ , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$
Акриловая кислота							
ГМФТА	0,35	0,595	28	3,07	0,60	130	0,20
	0,36	0,636	14	3,36	0,68		
	0,35	0,638	14	3,52	0,69		
ГМФТА с 20% H <sub>2</sub> O	0,37	0,692	3,75	3,26	0,67		
	0,37	0,661	14	5,45	1,12	2015	1,57
	0,35	0,648	28	8,46	1,65		
	0,35	0,700	7,5	3,89	1,93		
	0,37	0,687	7,5	5,56	1,05		
Метакриловая кислота							
ГМФТА	0,50	0,686	8,8	4,94	1,38	115	0,08
	0,58	0,657	11,7	4,16	1,33		
ГМФТА с 20% H <sub>2</sub> O	1,11	0,675	11,7	6,10	3,60		
	1,11	0,607	35,2	5,57	3,80	363	0,095
	1,00	0,647	17,6	5,19	3,50		

\*  $v_{\text{ПП}}$  — скорость полимеризации при прерывистом освещении.

\*\*  $\tau$  — время жизни радикалов.

щения  $T_{\text{осв}}$  равен периоду затемнения). Скорости полимеризации  $v_{\text{П}}$  АК и МАК, приведенные в табл. 1 и 2, несравнимы между собой, так как получены при различных интенсивностях УФ-света.

Из данных, приведенных в табл. 1 и 2, видно, что при добавлении к раствору АК или МАК в ГМФТА 20% воды происходит возрастание общей скорости полимеризации, что обусловлено в основном увеличением константы скорости роста цепей (табл. 2). Изменение  $k_p$  и  $k_o$  связано с эффектом комплексообразования между радикалами кислот и молекулами



Зависимость состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации МАН и АК (а), МАН и МАК (б) в среде ГМФТА (1) и ГМФТА с 20%  $H_2O$  (2)

растворителя. Образование более стабильного комплекса радикалов АК или МАК с ГМФТА, по сравнению с аналогичным комплексом с водой, приводит к понижению реакционной способности растущих радикалов в этом растворителе. Количественный эффект влияния растворителя на значение  $k_p$  при полимеризации МАК заметно меньше (из-за наличия  $CH_3$ -группы в  $\alpha$ -положении, понижающей электрофильность радикала),

Таблица 3  
Эффективные константы сополимеризации МАН ( $M_1$ )  
с АК или МАК в ГМФТА и смеси этого растворителя с водой

Растворитель	$r_1^{\text{эф}}$	$r_2^{\text{эф}}$	$1/r_1$
<b>МАН – АК</b>			
ГМФТА	$1,93 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	0,52
ГМФТА с 20% $H_2O$	$1,35 \pm 0,13$	$0,67 \pm 0,1$	0,74
<b>МАН – МАК</b>			
ГМФТА	$0,32 \pm 0,12$	$0,58 \pm 0,15$	3,43
ГМФТА с 20% $H_2O$	$0,24 \pm 0,08$	$0,91 \pm 0,13$	4,17

чем в случае АК. В результате этого при полимеризации в смеси ГМФТА с 20%  $H_2O$  происходит увеличение  $k_p$  для МАК в 3 раза, а для АК в 16 раз.

Влияние селективного действия протофильтральной среды на реакционноспособность АК и МАК при гомополимеризации проверяли на системе сополимеризации с ионогенным мономером – метакрилонитрилом (МАН). В этом случае об активности сомономеров судили по составу получаемых сополимеров. Оказывается, сополимеры МАН – АК, полученные в ГМФТА и смесях этого растворителя с 20% воды, обогащены метакрилонитрилом (рисунок, а), а МАН – МАК – метакриловой кислотой (рисунок, б). При добавлении воды относительная активность АК и МАК воз-

растает (табл. 3). Это можно объяснить образованием активных гидратов рассматриваемых кислот с водой. Увеличение реакционной способности АК или МАК в среде с ГМФТА с 20% воды наглядно выражается величиной  $1/r_1$ , представляющей относительную реакционную способность кислот по отношению к радикалу метакрилонитрила. Интерпретация активности АК и МАК в процессе сополимеризации согласуется с данными их гомополимеризации в протофильтальных средах.

Вильнюсский государственный  
университет им. В. Каунаса

Поступила в редакцию  
24 X 1979

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Гальперина, Т. А. Гугулава, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., А17, 1455, 1975.
2. Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, Н. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., Б17, 674, 1975.
3. Т. Н. Алишаускене, Г. И. Баэрас, В сб. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров, вып. 3, Горьковский гос. ун-т, 1978, стр. 23.
4. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Н. А. Розанова, Высокомолек. соед., Б10, 754, 1968.

УДК 541.64:539.2

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА

Андреева И. Н., Ханин З. С., Романко О. И.,  
Волохина А. В., Иовлева М. М., Калашник А. Т.,  
Папков С. П., Кудрявцев Г. И.

Растворы поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) в серной кислоте имеют ряд характерных особенностей. Одна из них заключается в том, что при определенных температурно-концентрационных условиях в растворах самопроизвольно возникает жидкокристаллическое состояние [1]. Другая особенность обусловлена тем, что в растворах ПФТА могут образовываться кристаллосольваты.

Образование кристаллосольватов ПФТА в серной кислоте и некоторые их свойства рассмотрены в работе [2]; о кристаллических комплексах ПФТА с гексаметилфосфортиамидом [3], а также с серной кислотой [4] сообщается японскими исследователями.

Внешним проявлением возникновения кристаллосольватов в растворах ПФТА является затвердевание растворов. Однако другие вопросы, касающиеся кристаллосольватов ПФТА, остаются недостаточно изученными. К ним следует отнести прежде всего вопросы о концентрационных и температурных границах существования кристаллосольватов, о составе кристаллосольватов, о роли кристаллосольватов в формировании свойств изделий, получаемых из растворов ПФТА.

С целью выяснения состава и температурно-концентрационных границ существования кристаллосольвата и жидких кристаллов ПФТА в серной кислоте нами изучены методом ДТА зависимости температуры плавления затвердевающих растворов от их концентрации и молекулярной массы полимера.