

полиаримиды на основе II обладали высокими термическими и деформационно-прочностными свойствами (табл. 2).

Нами были синтезированы полииимида на основе диамина II с диангидридами бензофенонетракарбоновой и пиromеллитовой кислотами тремя способами: химической имидизацией по методике, описанной в литературе [2] (ПИ-1, ПИ-5); методом химической имидизации (ПИ-2, ПИ-6) и высокотемпературной поликонденсации (ПИ-3, ПИ-8) (табл. 3). Все эти полимеры были нерастворимы. Результаты ТГА полученных нами полииимидов на основе диамина II с диангидридом бензофенонетракарбоновой кислоты не соответствовали данным аналогичного полииимида ПИ-7, полученного в работе [2]. Низкие значения ТГА для ПИ-7, найденные авторами статьи [2], по-видимому, свидетельствуют о недостаточной очистке полимера или о его неполном превращении в полииимид. Вместе с тем полииимид, полученный в той же работе [2] на основе пиromеллитового диангидрида (ПИ-4), имел температурные характеристики, близкие к тем, которые были получены нами для полииимида той же структуры (ПИ-5, ПИ-6 и ПИ-8).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Глухов Н. А., Котон М. М., Сазанов Ю. Н., Щербакова Л. М. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 4, с. 330.
2. Sachindrapal P., Nanjan M. J. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1980, B. 1, № 11, S. 667.
3. Meath D. R., Wirth J. G. Пат. 3869499 (США).—Опубл. в РЖХим, 1975, 23Н202П.
4. Попов Л. К., Ушакова М. Б., Плещкова А. П., Кушкин В. В., Толмачева Г. М. Синтез и физикохимия полимеров, 1973, т. 12, с. 40.
5. Адроза Н. А., Котон М. М., Москвина Е. М. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 5, с. 1069.
6. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Павлова С. А., Бойко Л. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 10, с. 2267.
7. Bateman J., Cordon D. A. Пат. 3856752 (США).—Опубл. в экспресс-информации «Термостойкие пластики», 1975, № 43, с. 11.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22.II.1982

УДК 541.64 : 547.39 : 546.32

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ

*Громов В.Ф., Завьялова Е.Н., [Абкин А.Д.]*

Известно, что радикальная полимеризация полярных мономеров, в частности акриламида, характеризуется существенной зависимостью кинетических параметров процесса от природы растворителя [1]. Недавно мы показали, что на полимеризацию акриламида влияют и кислоты Льюиса, в частности соли лития и кальция [2]. Добавление бромистого лития к акриламиду приводит к значительному увеличению скорости его полимеризации в растворе в ДМСО, которая с повышением концентрации соли достигает максимума, а затем несколько понижается. Еще большее влияние на эту реакцию оказывают хлористый литий и хлористый кальций. Было установлено, что увеличение скорости полимеризации обусловлено образованием комплекса между реагирующими частицами (мономером и радикалом) и солью. С целью более детального исследования этого эффекта в данной работе изучена полимеризация акриламида и некоторых его производных (метакриламида и N-трет-бутилакриламида) в органических растворителях в присутствии хлористого кальция.

Мономеры перед использованием возгоняли в вакууме, а растворители освобождали от влаги и перегоняли при пониженном давлении. Полимеризацию проводили

при 20° под действием УФ-излучения в присутствии ДАК. Скорости процесса определяли дилатометрически, используя для определения выхода полимера следующие данные по контракции: 13,99 (для акриламида), 16,74 (для метакриламида) и 13,84 см<sup>3</sup>/моль (для *трет*-бутилакриламида). Приготовление растворов для полимеризации проводили в условиях, исключающих попадание в них воздуха и влаги.

В работе исследована полимеризация акриламида в формамиде и N-метилпирролидоне, а также полимеризация метакриламида в формамиде и N-*трет*-бутилакриламида в N-метилпирролидоне. Полимеризация метакриламида и N-*трет*-бутилакриламида протекает в гомогенных условиях как в отсутствие соли, так и при добавлении CaCl<sub>2</sub>. При полимеризации акриламида в формамиде полимер не выпадает из раствора, тогда как при полимеризации этого мономера в N-метилпирролидоне при достижении концентрации полимера в растворе ~1,5·10<sup>-2</sup> моль/л (в расчете на мономерное звено) наблюдается выделение полимера из раствора в виде отдельной фазы.

Была изучена зависимость общей скорости полимеризации всех мономеров от концентрации хлористого кальция в реакционной смеси. Реакцию проводили при постоянной концентрации мономера 0,5 моль/л. Во всех случаях процесс протекает с постоянной скоростью сразу после включения УФ-света.

Из приведенных на рис. 1 данных видно, что при полимеризации акриламида в обоих изученных растворителях, а также метакриламида в формамиде добавление соли приводит сначала к существенному увеличению скорости реакции, достигающей максимального значения при определенной концентрации соли, и затем уменьшающейся.

Скорость полимеризации акриламида и метакриламида в формамиде пропорциональна концентрации мономера в первой степени и квадратному корню из концентрации инициатора (или интенсивности УФ-света). Поэтому из уравнения

$$w_n = k_p / k_0^{1/2} \cdot [M] \cdot w_i^{1/2}$$

Мы рассчитывали величину  $k_p / k_0^{1/2}$ , зная общую скорость реакции  $w_n$  и скорость инициирования  $w_i$ . Для определения скорости инициирования процесс проводили в присутствии определенных количеств эффективного ингибитора — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксониперидил-N-оксида. При этом установлено, что продолжительность индукционного периода реакции в присутствии ингибитора пропорциональна его концентрации. Полученные таким образом данные показывают, что величина  $k_p / k_0^{1/2}$  возрастает при переходе от полимеризации в чистом формамиде к полимеризации в присутствии 0,9 моль/л хлористого кальция (соотношение [CaCl]<sub>2</sub> : [M] = 1,8) от 0,61 до 2,00 в случае акриламида и от 0,06 до 0,14 при полимеризации метакриламида. В то же время общая скорость полимеризации при такой концентрации соли возрастает, как видно из рис. 1, в 3 раза в случае акриламида и в 2,2 раза при полимеризации метакриламида. Следовательно, изменение общей скорости полимеризации при добавлении хлористого кальция в данном случае практически полностью обусловлено изменением величины  $k_p / k_0^{1/2}$ .

Влияние хлористого кальция на полимеризацию акриламида зависит от природы растворителя, в котором проводится полимеризация. Ускоряющий эффект соли на процесс при ее малых концентрациях возрастает с уменьшением полярности растворителя (рис. 2). Аналогичные результаты были получены ранее и при полимеризации акриламида в присутствии бромистого лития [2]. Такое влияние природы растворителя на действие соли обусловлено, как было установлено ранее [2], изменением константы комплексообразования между солью и растущим радикалом и мономером. Следует отметить, что при полимеризации акриламида в N-метилпирролидоне (наименее полярном из изученных растворителей) добавление ~0,18–0,20 моль/л хлористого кальция приводит к спонтанной полимери-

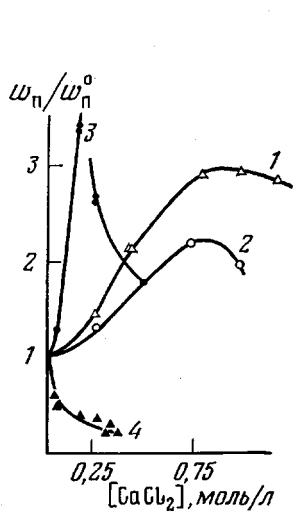


Рис. 1

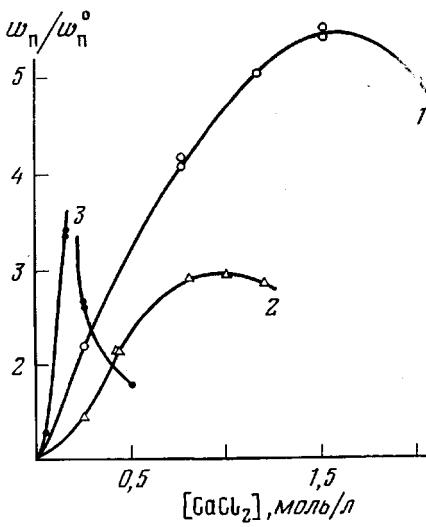


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации акриламида и его производных в различных растворителях от концентрации хлористого кальция;  $[M]=0,5$ ,  $[ДАК]=3 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $20^\circ$ ;  $w_p^0$  — скорость полимеризации в отсутствие соли: 1 — акриламид в формамиде, 2 — метакриламид в формамиде, 3 — акриламид в N-метилпирролидоне, 4 — N-трет-бутилакриламид в N-метилпирролидоне

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации акриламида в ДМСО (1) (данные работы [2]), формамиде (2) и в N-метилпирролидоне (3) при  $30^\circ$  (1) и  $20^\circ$  (2, 3) от концентрации хлористого кальция;  $[M]=0,5$ ,  $[ДАК]=3 \cdot 10^{-3}$  моль/л

зации в отсутствие УФ-излучения. При других концентрациях соли в отсутствие УФ-излучения полимеризация не протекает.

Влияние хлористого кальция на полимеризацию метакриламида в формамиде выражено в меньшей степени, чем в случае акриламида, что обусловлено уменьшением константы комплексообразования между метакриламидом и его радикалом с одной стороны, и хлористым кальцием — с другой. На меньшую степень комплексования метакриламида с бромистым литием по сравнению с акриламидом указывают данные ПМР-спектроскопии. Добавление бромистого лития (0,75 моль/л) к раствору акриламида в ДМСО (0,5 моль/л) приводит к увеличению расстояния между сигналами, характеризующими протоны амидной группы, в спектре ПМР на 0,30 м.д. В то же время в случае метакриламида увеличение расстояния между сигналами амидных протонов в аналогичных условиях составляет лишь 0,20 м.д.

Появление максимума на кривой зависимости скорости полимеризации акриламида и метакриламида от концентрации хлористого кальция обусловлено, как это принято в работе [2], с одной стороны, увеличением реакционной способности полимерных радикалов вследствие их комплексования с солью и, с другой, — ухудшением качества растворителя, особенно заметным при добавлении большого количества соли. Ранее при исследовании полимеризации акриламида в смесях воды с органическими растворителями было показано [3], что ухудшение качества растворителя, приводящее к увеличению плотности полимерного клубка в растворе, сопровождается уменьшением общей скорости реакции.

Падение общей скорости полимеризации акриламида при переходе от хорошего растворителя (воды) к плохим растворителям (смеси воды с органическими растворителями ДМСО, диоксан, ТГФ) обусловлено уменьшением константы скорости реакции роста цепей [3]. Такое влияние качества растворителя на величину  $k_p$  может быть связано с изменением реакционной способности полимерных радикалов вследствие изменения их конформации, в частности, в результате стерических эффектов. Изменение

конформации полимерных радикалов в зависимости от природы реакционной среды установлено недавно в работе [4] методом ЭПР-спектроскопии.

Положение максимума на кривой зависимости общей скорости реакции от концентрации хлористого кальция зависит от природы растворителя. Естественно, что в более хороших растворителях (таких как формамид или ДМСО) «высаливающий» эффект хлористого кальция должен наблюдаться при более высоких концентрациях соли, чем в плохих растворителях (*N*-метилпирролидон), что и наблюдается в действительности (рис. 2).

Совершенно иную картину наблюдали при полимеризации *N*-трет-бутилакриламида: добавление хлористого кальция даже при самых малых концентрациях ( $[CaCl_2]=0,04$  моль/л) приводило к заметному уменьшению скорости гомогенной полимеризации этого мономера в *N*-метилпирролидоне. Полученные нами ранее данные о спектрах ПМР акриламида в присутствии солей, а также результаты кинетических исследований со всей очевидностью указывают на образование комплекса между амидной группой акриламида (а также метакриламида) и солью. Образование такого комплекса должно приводить к увеличению реакционной способности полимерных радикалов, что и обусловливает наблюдаемое при малых концентрациях соли возрастание общей скорости полимеризации этих мономеров, а также, как показано в работе [2] для акриламида, константы скорости реакции роста цепей. Однако наличие массивного трет-бутильного заместителя при атоме азота в *N*-трет-бутилакриламиде должно значительно затруднять, если не предотвращать полностью, образование такого рода комплекса. Поэтому добавление хлористого кальция оказывает на полимеризацию этого мономера лишь «высаливающий» эффект, сопровождающийся уменьшением общей скорости реакции.

Более подробно результаты исследования полимеризации *N*-трет-бутилакриламида в присутствии некоторых солей, представляющих собой кислоты Льюиса, будут представлены в следующей публикации.

Таким образом, полученные в данной работе результаты еще раз подтвердили представления о роли комплексообразования по амидной группе при полимеризации акриламида в присутствии кислот Льюиса в неорганических растворителях, высказанные нами ранее.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Громов В. Ф., Хомиковский П. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 11, с. 1943.
2. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 668.
3. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 4, с. 910.
4. Kamachi M. Polymer J., 1981, v. 13, № 10, p. 919.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
26.II.1982

УДК 541.64 : 547.256.2

#### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛЮМИНИЙАЛКИЛА НА АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ НАТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ ИНИЦИATOROV

Кристалльный Э. В., Золотарев В. Л., Нахманович Б. И.,  
Басова Р. В., Аносов В. И., Арест-Якубович А. А.

Недавно были описаны комплексные натрий-алюминийорганические инициаторы, позволяющие получать высокомолекулярные полимеры бутидиона в гомогенных условиях в малополярных средах [1, 2]. При дальнейшем исследовании этих инициаторов нами было обнаружено, что их