

По данным рентгеноструктурного анализа, введение азометиновых фрагментов в полимерную цепь полибензимидазола обуславливает появление кристаллической фазы. Так, полибензимидазол на основе тетраминодифенилоксида аморфен; степень кристалличности сополибензимидазоло-шиффовых оснований с содержанием азометиновых фрагментов 10–30% достигает 10%.

По данным термомеханического анализа сopolимеры не плавятся до начала разложения. Начало разложения сopolимеров в инертной среде (TGA, аргон) 773 K, при 1073 K они теряют только 15% веса.

3,3',4,4'-Тетраминодифенилоксид (ТАДФО) очищали двукратной перекристаллизацией из обескислороженной воды в присутствии следов гидросульфита натрия; т. пл. 424 K (по лит. данным [4] 423–424 K).

Терефталевый альдегид (ТДА) получали из *n*-ксилола по известной методике [5]; т. пл. 389 K (по лит. данным [5] 388–329 K). *n*-Фенилендиамин очищали сублимацией в вакууме, т. пл. 420 K.

**Синтез сopolимера.** В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, термометром, холодильником и вводом для газа, помещали 0,0126 моля ТАДФО и 0,0014 моля диаминодифенилоксида в 90 мл диметилацетамида. Раствор нагревали до 383 K, пропускали через капилляр быстрый ток воздуха, одновременно прикалывали 0,014 моля ТДА в 10 мл диметилацетамида. 90% диальдегида прибавляли в течение 30 мин, остаток — в течение 40 мин. Реакционную смесь выдерживали при 383 K 6 ч. Продукт высаждали в изопропанол, отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили в вакууме. Выход полимеров — количественный. Вязкостные характеристики их определяли при 298 K для растворов 0,05 г полимера в 10 мл ДМФА.

TGA проводили на дериватографе при нагревании на воздухе со скоростью 0,083 град/мин. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Perkin-Elmer» в таблетках с KBr.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, с. 250.
2. Василенко Н. А., Праведников А. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1741.
3. Д'Аллелио Дж. Ф. Пат. 3663107 (США).—Опубл. в РЖХим, 1974, № 16, с. 16C360.
4. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976, с. 554.
5. Синтез органических препаратов. Сб. З. М.: Изд-во иностр. лит., 1952, с. 397.

Институт высокомолекулярных соединений  
при Кабардино-Балкарском государственном  
университете

Поступила в редакцию  
5.II.1986

УДК 541(64+127):542.952

#### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАЛЕИМИДА В РАСТВОРЕ

Курманалиев О. Ш., Омашева А. В., Шайхутдинов Е. М.,  
Сургалин М. А.

Как известно, радикальная полимеризация 1,2-дизамещенных этилена, классическим примером которых является малеиновый ангидрид [1, 2], протекает с большим трудом. Низкая способность их к полимеризации обусловлена стерическими затруднениями, создаваемыми объемистыми заместителями при двойной связи и большой полярностью последних. В то же время N-замещенные производные малеимидов обладают значительной склонностью к свободнорадикальной гомо- и сополимеризации и достаточно хорошо изучены [3, 4].

В литературе отсутствуют систематические исследования закономерностей полимеризации малеимида в присутствии радикальных инициаторов. Есть сведения, что малеимид под действием радикальных инициаторов образует полимеры, окрашающиеся в присутствии оснований [5, 6].

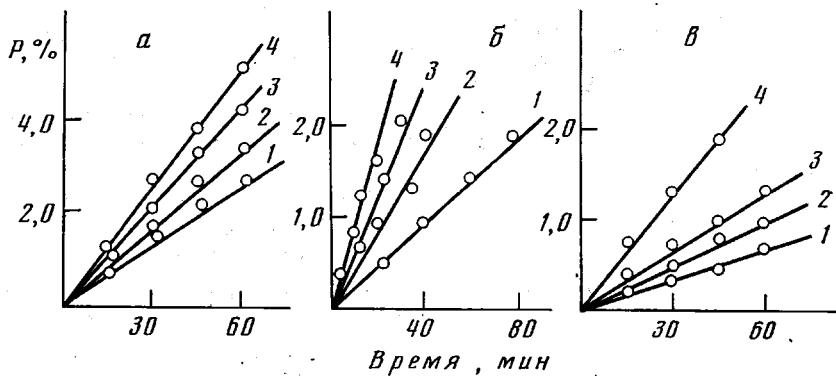


Рис. 1. Зависимость начальной степени конверсии от времени при варьировании [I] (а), [M] (б) и T (в). а: 1 – 3,5, 2 – 4,6, 3 – 7,9, 4 – 10,6 моль/м<sup>3</sup>, [M] = 2000 моль/м<sup>3</sup>, 343 К; б: 1 – 2000, 2 – 3000, 3 – 4000, 4 – 5000 моль/м<sup>3</sup>, [I] = 3,5 моль/м<sup>3</sup>, 343 К; в: 1 – 328, 2 – 333, 3 – 338, 4 – 343 К, [I] = 3,5 моль/м<sup>3</sup>, [M] = 2000 моль/м<sup>3</sup>

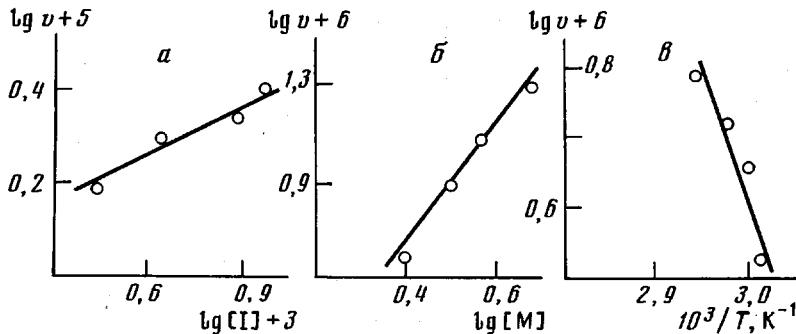


Рис. 2. Зависимости  $\lg v$  от  $\lg [I]$  (а),  $\lg [M]$  (б) и  $1/T$  (в)

В работе [7] отмечали заметное отклонение от теоретического порядка реакции по инициатору в уравнении для скорости полимеризации.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики радикальной полимеризации малеимида в растворе ДМФА.

Малеимид получали конденсацией малеинового ангидрида с мочевиной [8]. Он представлял собой белые кристаллы и после двукратной возгонки имел т. пл. 93°. Чистоту полученного продукта контролировали по элементному анализу и методами ИК- и КР-спектроскопии. Вычислено, %: С 49,48; Н 14,43; Н 3,09. Найдено, %: С 49,59; Н 14,45; Н 2,29.

В ИК- и КР-спектрах малеимида обнаружены полосы, характерные для двойной связи ( $1630$ – $1646 \text{ см}^{-1}$ ), карбоксильной ( $1700$ – $1780 \text{ см}^{-1}$ ) и имидной групп ( $1370$ – $1410 \text{ см}^{-1}$ ).

Инициатор ДАК дважды перекристаллизовывали из этилового спирта, т. пл. 103°.

Кинетику радикальной полимеризации малеимида измеряли дилатометрическим методом в растворе ДМФА при низких степенях превращения. Степень превращения мономера в полимер и скорость полимеризации находили по уравнениям, описанным в работе [9]. Полимер малеимида дважды переосаждали из раствора диэтиловым эфиром и сушили до постоянного веса в вакууме. ИК- и КР-спектры малеимида снимали на приборах «Spectord ДФС-24».

Результаты экспериментов приведены на рис. 1. Как видно, с повышением температуры, концентрации инициатора и мономера закономерно увеличивается скорость полимеризации.

Для определения абсолютных значений скорости реакции использовали начальные участки кинетических кривых.

Из логарифмической зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора и мономера найдено, что порядок реакции по инициатору составляет 0,5, а по мономеру 1,75 (рис. 2, а, б). Порядок реакции

по инициатору 0,5 указывает на бимолекулярный механизм обрыва цепи. Завышение порядка реакции по инициатору до 0,8, приведенное в работе [7], на наш взгляд, связано с недостаточной тщательностью эксперимента, о чем свидетельствует расхождение в содержании углерода в *n*-малеимиде по данным элементного анализа (вычислено, %: С 49,48; найдено, %: С 46,13).

Завышение порядка реакции по мономеру до 1,75, по-видимому, объясняется наличием побочных процессов, в частности участием малеимида в реакциях комплексообразования [7].

С целью определения скорости инициирования был использован стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-2-оксииперидин-1-оксил.

**Условия и кинетические параметры полимеризации малеимида в ДМФА в присутствии ингибитора**

[M]	[ДАК]	[In] $\cdot 10^2$	$\tau_{\text{инд.}}$ , с	$v_i \cdot 10^{-4}$ , моль/ $\text{м}^3 \cdot \text{с}$	$k_p/k_o^{0,5} \cdot 10^{-1}$ , ( $\text{м}^3/\text{моль}$ ) $^{0,5} \cdot \text{с}^{-1}$
МОЛЬ/М <sup>3</sup>					
3000	3,5	13	360	3,61	3,54
3000	3,5	20	540	3,70	3,64
3000	3,5	40	1140	3,51	2,68

Зависимость индукционного периода процесса полимеризации малеимида в присутствии ДАК от концентрации стабильного радикала носит линейный характер, и стационарная скорость полимеризации после индукционного периода практически равна скорости неингибированной полимеризации, что свидетельствует о высокой эффективности применяемого ингибитора (таблица).

Найденные значения  $v_i$  указывают на то, что лимитирующей стадией процесса радикальной полимеризации малеимида является инициирование.

Полярный и стерический факторы в малеимиде затрудняют присоединение радикала к своему мономеру. По-видимому, наличие напряженного цикла и имидной группы способствуют протеканию радикальной полимеризации малеимида с энергией активации, равной 104,65 кДж/моль (рис. 2, в).

Синтезированный полималеимид растворяется в ДМФА, ДМСО, метаноле и имеет  $[\eta]=0,05$  м<sup>3</sup>/кг при  $[I]=3,5$  и  $[M]=2000$  моль/м<sup>3</sup> при 343 К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lang J. L., Pavelich W. A., Oloray A. O. J. Polymer Sci. A-1, 1963, v. 1, № 4, p. 1123.
2. Iuchi R. H. Makromolek. Chem., 1962, B, 53, № 1, S. 33.
3. Я마다 Масамори, Такасэ Ивао, Ковунси Караку. Chem. High Polymer, 1965, v. 22, № 246, p. 626.
4. Я마다 Масамори, Такасэ Ивао, Мисима Тосио, Ковунси Караку. Chem. High Polymer, 1969, v. 26, № 290, с. 393.
5. Tsutomu Kagiga, Masatugu Izu. J. Polymer Sci. B, 1966, v. 4, № 6, p. 387.
6. Morlan Roberot D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 10, p. 2327.
7. Nakayana Y., Smeete Q. J. Polymer. A-1, 1967, v. 1, № 5, p. 1619.
8. Tavney P. O., Snyder D. H., Bryan C. E. J. Organ. Chem., 1960, v. 25, № 1, p. 56.
9. Гладышев Г. П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата, 1964, с. 73.

Карагандинский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
8.II.1986