

**ОБ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИМЕРА В ПРОЦЕССЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПРИ 4,2° К**
Глубокоуважаемый редактор!

О радиационной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) при 4,2° К сообщалось ранее [1]. В связи с важностью вопроса о возможности полимеризации в ходе облучения при столь низких температурах [2] мы попытались методом ЭПР обнаружить в образце кристаллического ТФЭ, облученного при 4,2° К и не разогревавшегося выше этой температуры, полимерные радикалы, что, на наш взгляд, однозначно доказывало бы факт образования полимера в ходе облучения при 4,2° К.

Подготовка образцов ТФЭ для полимеризации и γ -облучение при 4,2° К описаны в [1]. Регистрация спектров ЭПР при 4,2° К проводилась на супергетеродинном спектрометре ЭПР [3] в том же гелиевом криостате, в котором проводилось облучение.

Обнаружение полимерных радикалов в облученном мономере без разогрева системы представляет большие трудности, обусловленные наличием в исследуемых образцах низкомолекулярных радикалов в концентрациях,

значительно превышающих возможную концентрацию полимерных радикалов. Для решения поставленной задачи в настоящей работе были использованы методы, основанные на различии времен спин-решеточной релаксации радикалов.

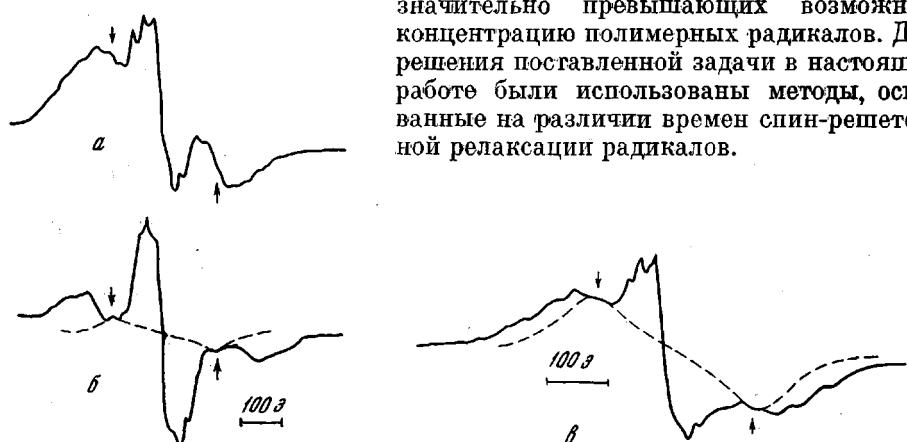


Рис. 1. Спектры ЭПР ТФЭ, облученного при 4,2° К. Доза 1 Мрад. Мощность сигнального генератора $P = 20$ мвт. Спектры *а* и *б* зарегистрированы при 77° К непосредственно после облучения в темноте (спектр *а*) и через сутки хранения при 77° К (спектр *б*); спектр *в* зарегистрирован при 4,2° К непосредственно после облучения

Предварительно была исследована природа радикалов, возникающих в облученном политетрафторэтилене (ПТФЭ), и выделены их индивидуальные спектры ЭПР при низких температурах. Было показано, что времена спин-решеточной релаксации основной массы радикалов в облученном ТФЭ при 77° К больше времен релаксации фторалкильных макрорадикалов $\sim \text{CF}_2 - \text{CF} - \text{CF}_2 \sim$ (R_1) в облученном ПТФЭ. Индивидуальный спектр ЭПР радикалов R_1 при 77° К представлен на рисунке (пунктирная линия). Было показано также, что в образцах ТФЭ, облученного при 77° К и разогретого до 123° К, когда гибнут низкомолекулярные парамагнитные центры [4, 5], имеются, в основном, два типа полимерных радикалов, один из которых соответствует радикалам R_1 . Макрорадикалы R_1 были обнаружены затем в ТФЭ, облученном при 4,2° К и разогретом до 77° К, о чем свидетельствуют данные рисунка (*а*, *б*). Компоненты с расщеплением около 260 э, соответствующие этим радикалам, помечены на рисунке стрелками.

В образцах ТФЭ, облученных при 4,2° К и зарегистрированных при этой же температуре без какого бы то ни было промежуточного разогрева, также видны компоненты, обусловленные макрорадикалами R_1 (рисунок *в*). Следует отметить, что компоненты от радикалов R_1 лучше проявляются в

спектрах, записанных при максимальной мощности сигнального генератора ($P = 20$ мег), когда большая часть других радикалов, и в частности радикалы C_2F_5 , заметно насыщается [4].

Полученные результаты, таким образом, свидетельствуют об образовании полимера в процессе γ -облучения кристаллического ТФЭ при $4,2^\circ$ К. Более подробно затронутые вопросы будут рассмотрены в специальных сообщениях.

Поступило в редакцию
29 II 1968

*M. A. Брук, B. И. Муромцев, P. A. Асатуриан,
A. D. Абкин, И. Г. Ахвlediani*

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Брук, В. Ф. Громов, И. В. Черняк, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 8, 961, 1966.
2. Н. Н. Семенов, Успехи химии, 36, 3, 1967.
3. В. И. Муромцев, А. К. Пискунов, Н. В. Верейн, Радиотехника и электроника, 7, 1206, 1962.
4. В. И. Муромцев, М. А. Брук, И. Г. Ахвlediani и др., Теоретич. и эксперим. химия, 2, 679, 1966.
5. В. И. Муромцев, М. А. Брук, Р. А. Асатуриан, И. Г. Ахвlediani, А. Д. Абкин, Химия высоких энергий, 2, 402, 1968.

УДК 541.64 : 678.675

НОВЫЕ ПУТИ СИНТЕЗА ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Для синтеза полибензимидаэзолов (ПБИ) используется в основном реакция поликонденсации тетрааминов с эфирами дикарбоновых кислот, впервые осуществленная Бринкером, Робинсоном и Камероном [1, 2].

Ивакура, Уно, Иман и другие [3] разработали метод получения ПБИ из хлоргидратов тетрааминов и производных дикарбоновых кислот $X-R-X$, где $X = -COOH$, $-COOCH_3$, $-CONH_2$ и $-CN$.

Нами впервые получены ПБИ на основе дихлоргидрата диамида адипиновой кислоты, дихлоргидрата диэтилового эфира бис-иминоадипиновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина (ДАБ), а также на основе адипонитрила и тетрахлоргидрата ДАБ в расплаве и в растворе N -метилпирролидона.

Реакции могут быть представлены следующей схемой:

