

танные и экспериментально определенные молекулярные веса хорошо совпадают, что является подтверждением радикальной природы процесса.

Экспериментальные данные по низкотемпературной пост-полимеризации в системе ММА — H_3PO_4 хорошо коррелируют с данными по фотоподвергнувшейся пост-полимеризации в жидкой фазе: и в том, и в другом случае введение H_3PO_4 приводит к практическому исчезновению реакции гибели макрорадикалов при сохранении способности участвовать в реакции роста цепи. Механизм этого явления может быть связан с изменением конформационных свойств макрорадикалов ПММА и их ассоциацией в результате комплексообразования H_3PO_4 .

Е. С. Гарина, Е. Г. Лагуткина,
В. П. Зубов, В. А. Кабанов

Поступило в редакцию
7 X 1971

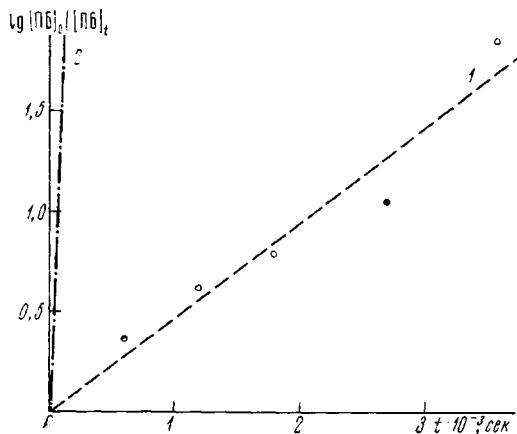
УДК 541.64 : 547.582.3

О ВЛИЯНИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ РАСПАДА ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Глубокоуважаемый редактор!

При нагревании перекиси изобутирила в изооктане под давлением (50°) наблюдалось ускорение реакции ее распада, причем приблизительно до давления 2000 кГ/см^2 логарифм константы скорости разложения линейно зависит от давления [1].

Мы обнаружили, что в полиметилметакрилате (ПММА), содержащем 1,8 вес. % перекиси бензоила (ПБ), при давлении 10^4 кГ/см^2 и температуре 150° имеет место обратный эффект, т. е. замедление реакции распа-



Логарифм отношения начальной концентрации ПБ к ее концентрации после распада во время t в зависимости от времени при 150° и давлении 10^4 кГ/см^2 в среде ПММА (1) и при давлении 1 кГ/см^2 и температуре 80° в среде бензола (2) [2]

да. При атмосферном давлении скорость распада ПБ в ПММА при 150° настолько велика, что экспериментально не удается ее измерить обычными методами. Полуколичественную оценку этого замедляющего эффекта высокого давления на распад ПБ можно осуществить сравнением констант скорости разложения при одинаковой температуре. Константа скорости, определенная из полученных нами экспериментальных данных по уравнению для мономолекулярной реакции, имеет величину $1,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. В то же время известно, что соответствующий кинетический параметр для температуры 150° и атмосферного давления в случае распа-

да ПБ в бензоле составляет $4 \cdot 10^{-2}$ сек⁻¹ [2]. На рисунке для сравнения приведены полученные нами результаты по распаду ПБ в ПММА при давлении 10^4 кГ/см² и литературные данные распада ПБ в бензоле при 80° и давлении 1 кГ/см², когда $k = 36 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ и $E_a = 30$ ккал/моль.

P. Радо, Ф. Сеч

Поступило в редакцию
11 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Lamb, J. G. Pacifici, P. W. Ayers, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3928, 1965.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН ССР, 1959, стр. 41.

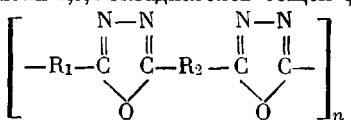
УДК 541.64 : 542.954

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ КАРКАСНЫХ ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами осуществлен синтез каркасных поли-1,3,4-оксадиазолов одностадийной полигетероциклизацией в среде полифосфорной кислоты (85,5—86% P₂O₅), адамантандикарбоновой-1,3 и 1,1'-диадамантандикарбоновой-

Свойства поли-1,3,4-оксадиазолов общей формулы



| R ₁ | R ₂ | $n_{\text{D}2}/\text{H}_2\text{SO}_4$ | Т. разм. град. | Т. разл., °C | Элементный анализ, % | |
|----------------|----------------|---------------------------------------|----------------|--------------|------------------------|------------------------|
| | | | | | найдено | вычислено |
| | | 0,32 | 375 | 420 | 72,20 7,01 13,00 | 71,28 6,93 13,86 |
| | | 0,51 | 325 | 405 | 75,31 7,24 10,62 | 75,83 7,83 10,41 |
| | | 0,76 | 405 | 430 | 77,88 7,65 8,01 | 78,57 8,33 8,32 |

3,3' кислот или их дихлорангидридов, а также дигидразидов указанных кислот. Процесс осуществляли при концентрации исходных соединений 0,3—0,6 моль/л в течение 6 час. при 140—160°.

Некоторые данные о синтезированных поли-1,3,4-оксадиазолах приведены в таблице. Строение полимеров подтверждается элементным анализом (таблица), а также ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в области 970, 1020 и 1620 см⁻¹, характерные для 1,3,4-оксадиазольного цикла [1] и 950, 980 см⁻¹, относимые к скелетным колебаниям адамантанового ядра [2].

Каркасные поли-1,3,4-оксадиазолы растворимы в концентрированной серной кислоте и представляют собой термостойкие продукты кристаллической структуры, хорошо прессующиеся при нагревании выше температуры размягчения.

A. П. Хардин, B. E. Дербишер

Поступило в редакцию
21 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., Б11, 463, 1969.
2. B. E. Дербишер, A. P. Хардин, Высокомолек. соед., Б14, 163, 1972.