

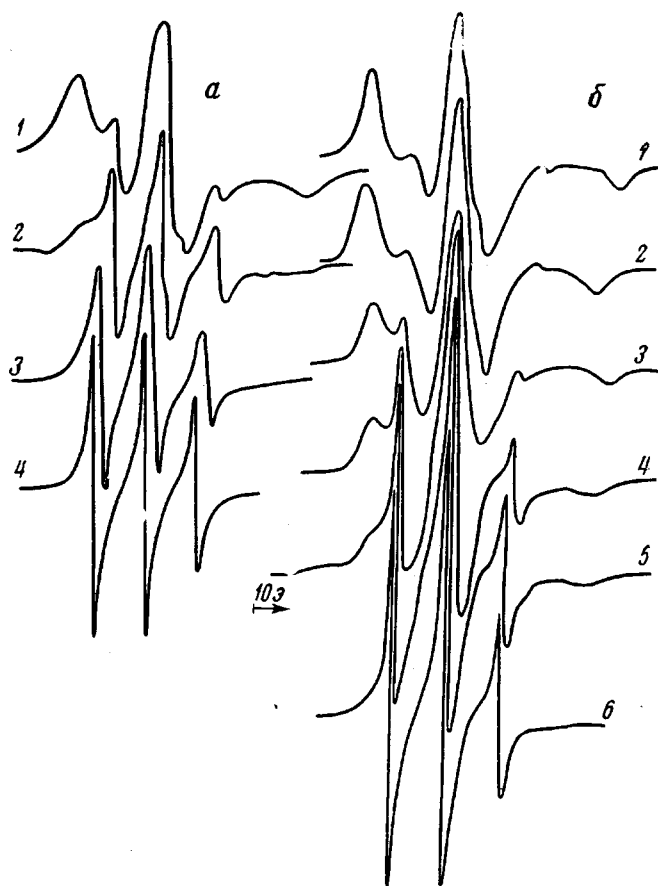
ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Эфендиев, Е. П. Чернева, Н. Н. Туницкий, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 37, 1035, 1964.
2. А. А. Эфендиев, Сб. Исследования в области кинетики, моделирования и оптимизации химических процессов, т. II, Изд-во «Элм», Баку, 1974.

УДК 541.64:539.199

О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЦЕПЕЙ КАУЧУКА В ЖЕСТКОЙ ТРЕХМЕРНОЙ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕ

Для понимания механизма влияния эпоксидной матрицы на несовмещающийся каучук важно выяснить физическое состояние каучука в жесткой эпоксидной матрице. Метод спиновой метки, примененный нами в



Температурное изменение вида ЭПР-спектров спиновой метки:

a — свободный спин-меченый каучук; *б* — спин-меченый каучук
в жесткой эпоксидной матрице при 23° (1), 74° (2), 105° (3), 150° (4),
165° (5) и 175° (6)

изучении эпоксидно-каучуковых композиций, оказался весьма эффективным. Спиновую метку присоединяли к каучуку ($M \approx 3000$) с эпоксидными концевыми группами путем реакции последних с аминогруппами иминоксильного радикала, в результате которой в месте посадки радикала обра-

зовались гидроксильные группы, способные к ассоциации. Последним обстоятельством, по-видимому, можно объяснить раздвоение ЭПР-спектра метки в исходном каучуке на «быструю» и «медленную» составляющие при 23° (рисунок, а). В таблице представлены времена корреляции вращательной диффузии спин-метки τ_c в свободном каучуке и в каучуке, химически связанном с жесткой эпоксидной матрицей, полученной на основе эпоксиды ЭД-20 и метафенилендиамина, при различной температуре. При определении τ_c «медленной» составляющей использовали методы [1] и [2] для диффузионной модели «больших скачков» в области медленных движений. Спектр ЭПР-метки, присоединенной к каучуку в эпоксидной матрице, значительно медленнее размораживается при увеличении температуры, чем в свободном каучуке, причем раздвоение снимается у последнего уже при ~90°, тогда как спектр метки каучука, связанного с эпоксидной матрицей, размораживается сразу после прохождения температуры стеклования эпоксидного полимера, т. е. при ~165° (рисунок, б).

По-видимому, жесткая эпоксидная матрица уплотняет каучук, уменьшая гибкость его цепей. Следует отметить, что использование метода спиновой метки может служить еще одним методом определения температуры стеклования полимеров.

Авторы выражают благодарность А. Б. Шапиро за предоставление иминоксильного радикала, содержащего аминогруппу.

А. А. Дадали, В. И. Иржак, В. П. Волков,
В. И. Карцовник, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян

Поступило в редакцию
9 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Kuznetsov, A. M. Wasserman, A. U. Volkov, N. N. Korst, Chem. Phys. Letters, 12, 103, 1971.
2. S. A. Goldman, G. V. Bruno, J. H. Freed, J. Phys. Chem., 78, 1858, 1972.

УДК 541.(64+128):542.954

О КАТАЛИЗЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИИМИДОВ И ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

Нами обнаружено, что карбоновые кислоты представляют собой эффективные катализаторы образования полиимидов из диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов. Используя, например, в качестве катализатора бензойную кислоту при одностадийной полициклизации мало реакционноспособного диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбосидифенилоксида и 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена, удается за 1 час при 180° получить полиимид с $\bar{M}_w \sim 180\,000$ и количественным выходом. В отсутствие катализатора полимер такой же молекулярной массы образуется только при проведении реакции в течение 10–12 час. при той же