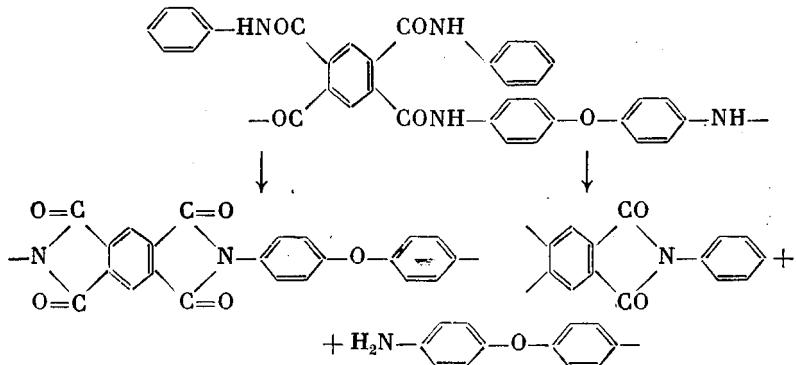


кольца, это подтверждается сравнением со спектром N,N'-дифенилпиромеллитимида. Полоса при 1620 см⁻¹ в спектрах синтезированного полимера и соединения I, очевидно, относится к валентным колебаниям CN-связи ароматических концевых аминогрупп. Кроме того, в спектрах полученного полимера и соединения I имеется полоса при 3300 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям NH-групп. Происхождение полосы при 765 см⁻¹ остается неясным; следует отметить, что она отсутствует в спектрах исходных мономеров и форполимера.

Таким образом, из анализа ИК-спектров следует, что реакция имидизации протекает по двум направлениям, одно из которых приводит к разрыву цепи полимера



По данным ТГА (рис. 2, кривая 2), циклизованный полимер начинает терять вес при ~350°, т. е. уступает по термической стойкости полиииду, полученному из пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира обычным методом (рис. 2, кривая 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowes G. M., Frost L. W. J. Polymer Sci. A-1, 1963, № 12, p. 3135.
2. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1863.
3. Toranzo E. G. D., Briex J. A. J. Medicinal. Chem., 1967, v. 10, № 5, p. 982.
4. Delvigs P., Li Chen Hsu, Serafini T. T. J. Polymer Sci. B, 1970, v. 8, № 1, p. 29.
5. Кудрявцев В. В., Котон М. М., Мелешко Т. К., Склизкова В. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1764.

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

Поступила в редакцию
12.XII.1982

УДК 541.64:547.223

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ЧЕТЫРЕХБРОМИСТЫМ УГЛЕРОДОМ

*Смирнова Л. А., Свешникова Т. Г., Семчиков Ю. Д.,
Кутырова Е. С., Гришин Д. Ф.*

Общеизвестно, что СBr₄ относится к группе наиболее эффективных передатчиков цепи. Нами обнаружено, что СBr₄ является также исключительно эффективным катализатором спонтанной олигомеризации N-винилпирролидона (ВП), протекающей по радикальному механизму.

Для исследований использовали очищенный ВП с т. кип. 344 К/333 Па. Регистрацию спектров ЭПР исследуемых образцов проводили на серийном радиоспектрометре ЭПА-2М. В качестве эталона для калибровки магнитного поля использовали ионы Mn^{2+} в кристаллической решетке MgO.

Каталитические количества СВг₄ существенно увеличивают скорость полимеризации, инициируемой ДАК, а также вызывают спонтанное превращение ВП в отсутствие инициатора (рис. 1). Из рисунка видно, что СВг₄ обладает высокой каталитической активностью. Скорость инициируемой полимеризации ВП возрастает в 25 раз при $[CBr_4] = 4,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Скорость спонтанного превращения ВП при 333 К и той же концентрации

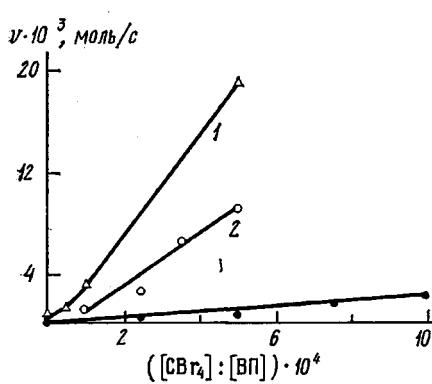


Рис. 1

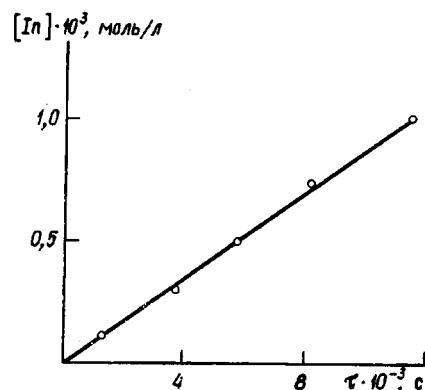


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость начальной скорости превращения ВП от концентрации при 333 (1, 2) и 279 К (3); 1 - $[ДАК] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2, 3 - без инициатора СВг₄

Рис. 2. Зависимость индукционного периода полимеризации ВП от концентрации ингибитора. Полимеризация в массе, 333 К, $[ДАК] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[CBr_4] : [ВП] = 5 \cdot 10^{-4}$

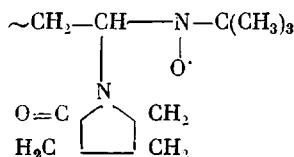
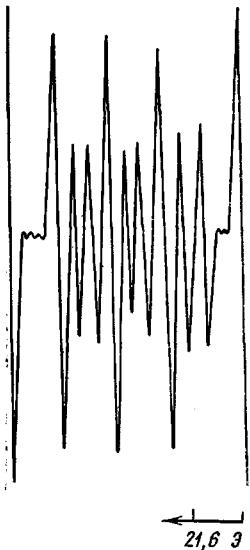
СВг₄ на порядок выше инициируемого ДАК, а при комнатной температуре (279 К) одинакова с ней. Как в присутствии ДАК, так и без него процесс протекает до глубокой конверсии. Выход продукта, определенный весовым методом, составляет 90%.

Весьма необычные результаты получены при анализе ММ продукта взаимодействия. Оказалось, что как с ДАК, так и без него ММ не зависит от концентрации СВг₄ и имеет чрезвычайно низкое значение: 227 ± 15 и 251 ± 16 (криоскопический и изопиестический методы соответственно). При полимеризации, инициированной ДАК, в отсутствие СВг₄ ММ полимера составляет $4,2 \cdot 10^5$.

Известно, что высокая поляризация двойной связи ВП ($e = -1,14$) и наличие гетероатомов, способных стабилизировать переходное состояние, обусловливают повышенную способность его к полимеризации по катионному механизму в присутствии кислот Льюиса [1]. Поэтому совокупность полученных результатов (чрезвычайно резкое увеличение скорости процесса и снижение ММ в присутствии СВг₄) побудили нас поставить специальные опыты по выяснению природы активных центров полимеризации.

Природа активного центра устанавливается методами ингибирования и ЭПР-спектроскопии. В качестве ингибитора был использован стабильный иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксим. Оказалось, что введение его в реакционную систему приводит к полному подавлению как инициируемой, так и спонтанной (без ДАК) полимеризации ВП, причем в первом случае наблюдается пропорциональность индукционного периода концентрации ингибитора (рис. 2). По данным этого рисунка определена скорость инициирования, величина которой $8,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с ле-

жит в пределах, характерных для радикальных процессов (10^{-8} — 10^{-10} моль/л·с) [2]. Дальнейшее подтверждение радикального характера превращения ВП в присутствии CBr_4 получено методом ЭПР с использованием *трет*-нитрозобутана (НБ) и С-фенил-*N*-*трет*-бутилнитрона (ФБН) как спиновых ловушек [3]. Прежде всего мы убедились в индифферентности НБ и ФБН к индивидуальным компонентам полимеризующейся системы: ни CBr_4 , ни ВП, взятые в отдельности, не взаимодействуют со спиновыми ловушками с образованием радикалов. Следует заметить также, что в спектре системы CBr_4 —НБ не установлено образование аддуктов радикалов CBr_3^{\cdot} и Br^{\cdot} . Изменения в спектре появляются только в трехкомпонентной системе ВП— CBr_4 —спиновая ловушка. Наблюдается появление триплета триплетов (рис. 3), принадлежащего спиновым аддуктам — продуктам фиксации спиновой ловушкой олигомерного радикала.



$$(a_N^{NO}=14.03, \ a_N^{>N}=4.33; \ g=2.0063).$$

Отсутствие в сверхтонкой структуре указанного гидроксильного аддукта расщепления заряда на α -метиловом протоне, вероятно, связано с тем, что протон «расположен» близко к узловой плоскости неспаренного электрона. В результате расщепление заряда на нем не превышает долей процента [4, 5], что в свою очередь выражается в некотором уширении соответствующих компонент спектра. Из этих данных следует, что при спонтанной олигомеризации ВП образуются радикалы роста.

Анализ олигомера методами ПМР- и ИК-спектроскопии в пределах чувствительности методов не показал присутствия в нем фрагментов СBr₄. Этот вывод подтверждается также тем, что выход продукта на несколько порядков превышает исходные количества СBr₄.

Рис. 3. Спектр ЭПР в системе ВП - CBr₄ - НБ

Таким образом, в изучаемой реакции CBr_4 играет роль своеобразного катализатора инициирования и обрыва цепи. До настоящего времени известен лишь один пример катализа передачи цепи кобальтовым комплексом тетраметилового эфира гематопорфирина, открытый Ениколопяном с сотр. [6]. В нашем случае CBr_4 является не только катализатором реакции передачи, но и инициатором олигомеризации. Мы полагаем, что как в акте инициирования, так и передачи цепи большое значение имеет донорно-акцепторное взаимодействие, поскольку ВП и его радикал роста являются сильными донорами, а CBr_4 — акцептором электронов ($e=+1,6$).

ЛИТЕРАТУРА

- Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970, с. 78.
 - Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 220.
 - Зубарев В. Е., Беляевский В. Н., Бугаенко Л. Т. Успехи химии, 1979, т. 38, № 8, с. 1361.
 - Разуваев Г. А., Абакумов Г. А., Черкасов В. К. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 2, с. 374.
 - Джанзен Э. Г. Успехи химии, 1974, т. 43, № 12, с. 2247.
 - Смирнов Б. Р., Бельговский И. М., Пономарев Г. В., Марченко А. П., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 127.

Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
22.XII.1982