

ты оставались гомогенными на всем протяжении реакции; во всех остальных случаях имидизация сопровождается выделением полимеров. Строение полученных полимеров подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа (таблица). В ИК-спектрах полимеров содержатся полосы поглощения при 1780, 1720, 720 (пятичленный имидный цикл) и 1380–1390 см⁻¹ (колебания связей с третичным атомом азота).

Изучение растворимости синтезированных полимеров показало (таблица), что она существенно зависит от строения исходного диангидрида. Так, полипиromеллитимид не растворяется ни в одном из органических растворителей; полиимиды на основе диангидридов дифенилсульфон- и бензофенонитетракарбоновых кислот растворяются в фенольных растворителях, а полиимид на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты – в фенольных растворителях и N-метил-2-пирролидоне. Приведенная вязкость растворов полиимидов составляла 1,0–1,4 дL/g. Из полимеров, полученных на основе диангидридов 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой и 3,3',4,4'-бензофенонитетракарбоновой кислот, получены пленки методом полива из раствора, обладающие соответственно $\sigma_p = 90$ МПа, $\varepsilon = 15\%$ и $\sigma_p = 80$ МПа, $\varepsilon = 12\%$. Температура размягчения полиимидов, растворимых в органических растворителях, составляет 280° и выше (таблица). Кислородный индекс полученных систем находится в интервале 36–40, термостойкость их сопоставима с термостойкостью синтезированных ранее полиимидов, содержащих дихлоратиленовые группировки [5, 6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Фидлер С. Х. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 1, с. 57.
2. Мельников Н. Н., Набоков В. А., Покровский Е. А. ДДТ, свойства и применение. М.: Госхимиздат, 1954. 204 с.
3. Фельдман И. Х., Зицер И. А. Журн. орган. химии, 1952, т. 22, № 5, с. 954.
4. Батиров И., Коршак В. В., Русанов А. Л. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1036.
5. Clayton B. Q., Williams F. C. Pat. 3944517 (USA).
6. Clayton B. Q., Williams F. C. Pat. 3956322 (USA). – Printed in Off. Gaz., 1976, v. 946, № 2.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

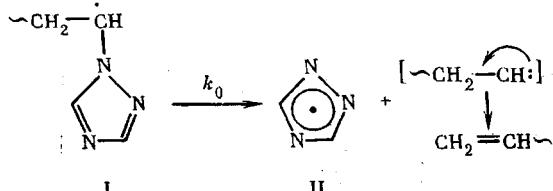
Поступила в редакцию
29.XII.1983

УДК 541.(64+515):547.792

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Лопырев В. А., Татарова Л. А., Вакульская Т. И.,
Ермакова Т. Г.

Ранее [1] при изучении кинетики радикальной полимеризации 1-ванил-1,2,4-триазола (ВТ) было показано, что ограничение растущей цепи в полярных растворителях происходит в значительной степени за счет мономолекулярной гибели макрорадикалов. При этом предполагалось, что мономолекулярная гибель макрорадикалов обусловливается отрывом радикала 1,2,4-,триазола



К сожалению, получить методом ЭПР прямую информацию о природе радикалов, образующихся при полимеризации ВТ в растворах ДМФА и DMAA, нам не удалось, что объясняется их низкой стабильностью и высокой реакционной способностью.

Однако при полимеризации ВТ в массе, в растворах бензола или толуола до степени конверсии ~30–50% в спектрах ЭПР зарегистрирован уширенный триплет с расстоянием между компонентами 2,25 мТл (рис. 1). По-видимому, образующиеся при полимеризации ВТ свободные радикалы

«захватываются» полимерной матрицей (полимер не растворяется в бензоле и толуоле), что препятствует их дальнейшему преобразованию.

Для фиксации короткоживущих радикалов, образующихся в полимеризационной системе в ДМФА и DMAA, была использована спиновая ловушка 2-метил-2-нитрозопропан (BuNO), позволяющая регистрировать радикалы в виде спиновых аддуктов

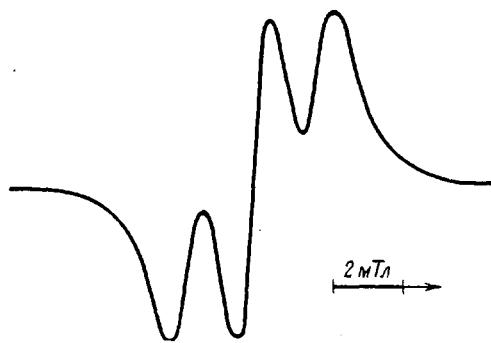
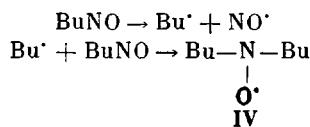


Рис. 1. Спектр ЭПР, записанный при полимеризации ВТ в массе в отсутствие BuNO



При этом зарегистрированы спектры ЭПР, являющиеся суперпозицией трех индивидуальных сигналов (рис. 2, a), один из которых (азотный триплет, обозначенный на рисунке буквой А) относится к ди-*тритибутилнитроксили», образующемуся по схеме*



Его характеристики соответствуют литературным данным [2].

Изменение соотношения интенсивностей линий в спектрах во времени, а также анализ спектров на ЭВМ позволили отнести остальные компоненты к двум различным спиновым аддуктам. Одному из них отвечает сигнал с характером расщепления $3_N \times 3_N \times 2_H$ (линии Б), а другому — $3_N \times 3_N$ (линии В). Характеристики сигналов ЭПР зарегистрированных спиновых аддуктов приведены в таблице.

Характеристики сигналов ЭПР спиновых аддуктов IV–VI

Аддукт	Характер СТС	Растворитель	Константы СТС, мТл		
			$\alpha_{\text{N}}^{\text{NO}}$	α_{N}	$\alpha_{\text{H}}^{\text{CH}}$
IV	3_N	ТГФ	1,625	—	—
		ДМФА	1,651	—	—
		DMAA	1,650	—	—
V	$3_N \times 3_N \times 2_H$	ДМФА	1,600	0,490	0,129
		DMAA	1,600	0,490	0,129
VI	$3_N \times 3_N$	ТГФ	1,445	0,219	—
		ДМФА	1,450	0,218	—
		DMAA	1,450	0,218	—

По литературным данным [3] для спиновых аддуктов общей формулы

$$\begin{array}{c} R_1-\text{CH}-\text{N}-\text{Bu}, \\ | \\ R_2 \quad O \end{array}$$

когда R_1 и $R_2 \neq H$, константа сверхтонкой структуры (СТС) на ядре атома азота фрагмента $\text{N}-\text{O}^{\cdot}$ составляет 15–16 Гс (1,5–1,6 мТл), на протоне CH -группы – 1,0–2,2 Гс (0,1–0,22 мТл) и на ядре атома азота в заместителях R_1 и R_2 ~2–3 Гс (0,2–0,3 мТл). Эти данные позволяют отнести

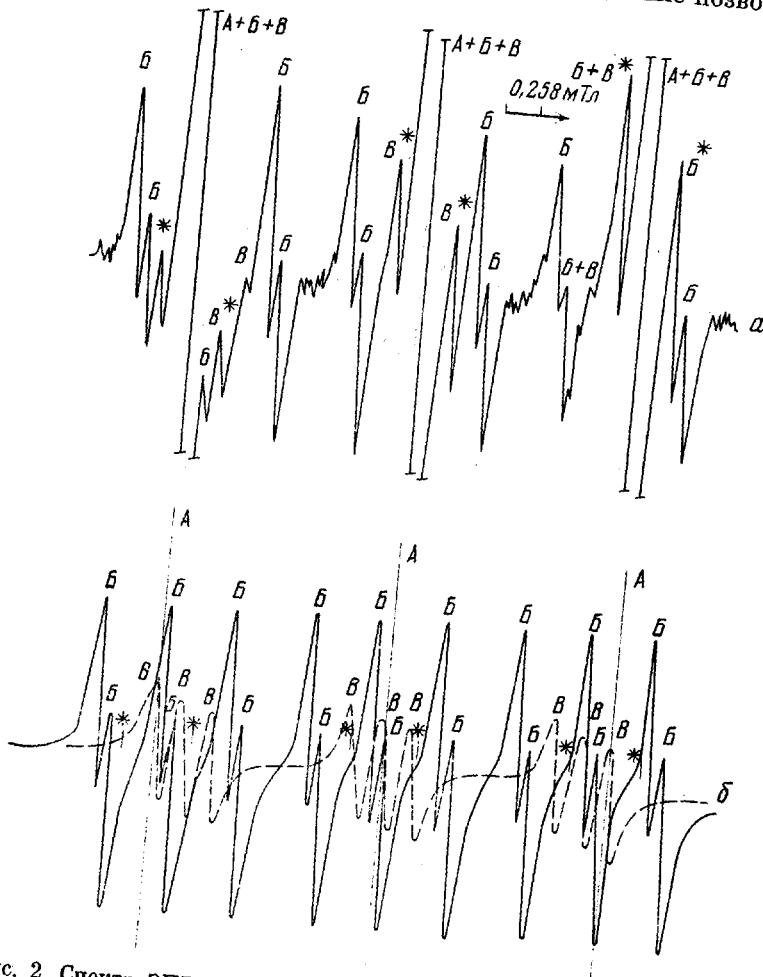
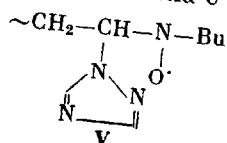


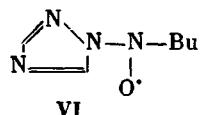
Рис. 2. Спектр ЭПР, записанный в процессе полимеризации ВТ в ДМАА в присутствии BuNO (a), и реконструкция спектра на ЭВМ (b). Звездочкой отмечено положение сателлитов ^{13}C для $\text{Bu}_2\text{NO}^{\cdot}$

сигнал с характером расщепления $3_N \times 3_N \times 2_h$ к спиновому аддукту растворенного радикала поли-1-винил-1,2,4-триазола с BuNO



В соответствии с результатами работ [1, 4] сигнал ЭПР с характером расщепления $3_N \times 3_N$ можно отнести к спиновому аддукту радикала 1,2,4-

триазола с BuNO



Для окончательного установления строения спинового аддукта VI он был получен встречным синтезом по методике [4] из натриевой соли 1,2,4-триазола и BuNO в ТГФ и идентифицирован методом ЭПР (рис. 3. таблица).

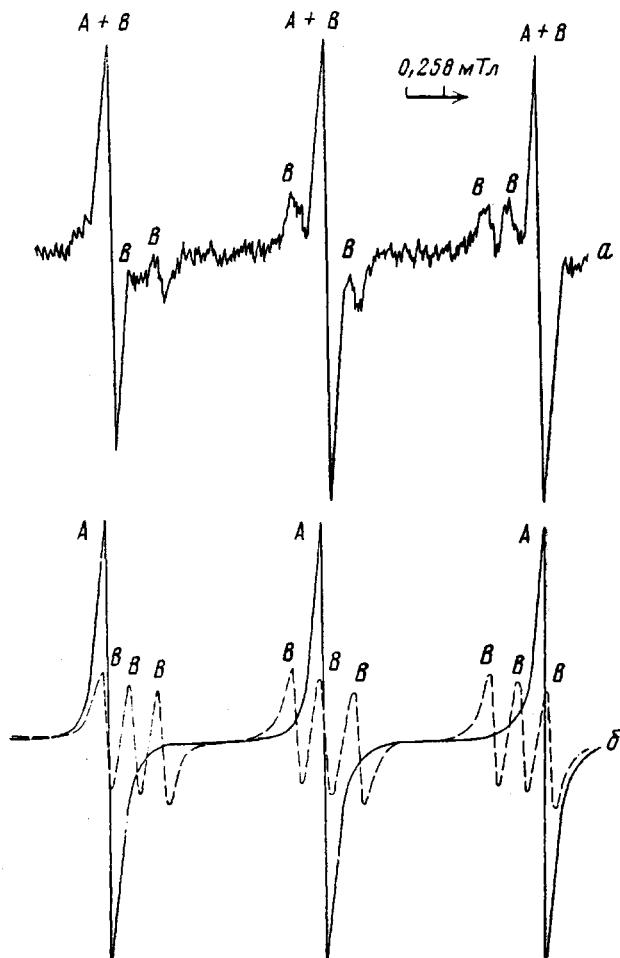


Рис. 3. Спектр ЭПР, полученный в системе натриевая соль 1,2,4-триазола – BuNO (a), и реконструкция спектра на ЭВМ (б)

Таким образом, при полимеризации ВТ идентифицированы методом ЭПР в технике спинового захвата радикалы растущей цепи и 1,2,4-триазола и тем самым подтверждены предложенный на основании кинетических данных [1] механизм мономолекулярного обрыва растущей цепи.

Полимеризацию ВТ проводили в растворах в тщательно очищенных ДМФА, DMAA, бензоле и толуоле и в массе при инициировании ДАК, перекисью третичного бутила или термически как в присутствии, так и в отсутствие спиновой ловушки в специальных ячейках непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Подготовленные образцы дегазировали последовательным замораживанием и размораживанием под вакуумом и запаивали. И только после этого смешивали все компоненты реакции

онной смеси. Рабочая концентрация ВТ составляла 4 моль/л, BuNO – 10^{-3} – 10^{-4} моль/л, инициатора – 10^{-2} – 10^{-3} моль/л.

Образцы натриевой соли 1,2,4-триазола с BuNO готовили в боксе в атмосфере сухого аргона.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1307. Расчет спектров проводили по модифицированной программе ЭПР-3 [5] на ЭВМ с выходом на графопостроитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Берлин Ал. Ал., Разводовский Е. Ф., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2205.
2. Forschult S., Lagercrantz C., Torsell K. Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, № 2, p. 522.
3. Riesz P., Rosenthal I. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, № 12, p. 1474.
4. Babin V. N., Gumennyuk V. V., Solodovnikov S. P., Belousov Yu. A. Z. Naturforsch. b, 1981, B, 36, S. 400.
5. Кругляк Ю. А., Дядюша Г. Г., Куприевич В. А., Подольская Л. М., Каган Г. И. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул. Киев: Наук. думка, 1969, с. 276.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
30.XII.1983

УДК 541.64:547(29+58)

КИНЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-*трет*-БУТИЛАКРИЛАТА В КОМПОЗИЦИЯХ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Черкезян В. О., Артамонова С. Д., Хромова Т. Н.,
Литвинов И. А., Литманович А. Д.

Ранее авторы [1] изучали термическую деструкцию поли-*трет*-бутилакрилата (ПБА), в ходе которой в боковых группах отщепляется изобутилен, а основная цепь не затрагивается. Было обнаружено, что реакция протекает с ускорением, которое авторы [1] связывали с влиянием образовавшихся соседних по макромолекулярной цепи карбоксильных групп. Однако исходя из представлений о внутримолекулярном характере ускорения им не удалось описать кинетику деструкции ПБА.

Мы предположили, что существенный вклад в ускорение реакции вносит межмолекулярное взаимодействие. Для доказательства этого предположения изучали кинетику деструкции ПБА в композиции с полиакриловой кислотой (ПАК) при 453 К, т. е. с той кислотой, звенья которой образуются в ходе деструкции. Оказалось, что с увеличением содержания ПАК в композиции начальная скорость деструкции ПБА значительно возрастает [2].

Это однозначно доказывает возможность ускорения деструкции ПБА в результате межмолекулярного взаимодействия *трет*-бутилакрилатных групп с карбоксильными группами образующихся в ходе реакции звеньев акриловой кислоты. С другой стороны, такой результат позволяет предположить, что на кинетику реакции можно воздействовать подходящими добавками при осуществлении деструкции ПБА в композициях.

Эти добавки могут как замедлять деструкцию [3], так и ускорять ее.

Исходный ПБА получали радикальной полимеризацией мономера [1]; $M_n = 380\ 000$. Композиции ПБА с добавками кислот готовили из 2%-ного раствора компонентов в общем растворителе – *трет*-бутиловом спирте (или смеси его с водой в соотношении 10 : 1,4) с последующим быстрым замораживанием раствора и отгонкой растворителя в вакууме из замороженного состояния. За кинетикой реакции следили по выделению