

Выводы

Поликонденсацией резорцинидиальдегида с о-фенилендиамином в присутствии ацетата меди впервые синтезирован термостойкий полихелат меди.

Институт кибернетики
АН ГрузССР

Поступила в редакцию
1 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvell, N. Tagko, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 832, 1958.
2. C. S. Marvell, R. V. Pusiguroge, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2668, 1959.
3. А. П. Терентьев, В. В. Родз, Е. Г. Рухадзе, Высомолек. соед., **2**, 1560, 1960.
4. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Ж. аналит. химии, **6**, 186, 1951.
5. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, З. А. Фадеева, Ж. аналит. химии, **7**, 120, 1952.
6. L. E. Clougherty, J. A. Souse, G. M. Wegman, J. organ. Chem., **22**, 4621, 1957.
7. G. F. Svatos, C. Curren, J. V. Quagliano, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6159, 1955.
8. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Г. В. Папова, Д. Н. Шигорин, Ж. физ. химии, **39**, 1002, 1965.
9. Beistrins, Handbuch der Organischen Chemie, 8, Vierte Auflage, 402, 1925.

УДК 678.744 : 678.01 : 54

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

*Ю. И. Федоров, Г. А. Воскобойник, А. В. Рябов,
В. П. Лебедев*

Эфиры поливинилового спирта и коричной кислоты (ЭПК) используются в качестве светочувствительных соединений в полиграфии, микро-радиоэлектронике, радиотехнике и т. д. [1, 2].

Нами исследовались фотохимические превращения ЭПК под воздействием УФ-облучения физико-химическими методами.

В ИК-спектрах необлученного ЭПК в интервале частот 800—680 см^{-1} наблюдались полосы поглощения 780, 750, 730 и 680 см^{-1} , характеризующие монозамещенные бензолы в эфирах коричной кислоты. После получасового облучения в ИК-спектрах появлялась полоса поглощения при 700 см^{-1} , интенсивность которой возрастила при последующем облучении. Появление этой полосы поглощения указывает на имеющие место замещения в бензольном кольце эфира, аналогично наблюдаемым при образовании труксиновых и труксиловых кислот [1]. Последние, не обладая двойными связями, имеют полосы поглощения в 700 см^{-1} [3]. Другим подтверждением возникновения замещений нового типа является сдвиг частоты 1620 см^{-1} в коротковолновую область. Наблюдалось резкое уменьшение интенсивности или полное исчезновение полос поглощения, характеризующих связь C=C (1640, 1580, 1360, 985 см^{-1}). Характерная для необлученного ЭПК полоса поглощения 1710 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям C=O групп сложно-эфирной связи, находящейся в сопряжении с двойной связью, после облучения смещается до 1740 см^{-1} , что, по-видимому, связано с реакцией раскрытия двойной связи, а следовательно, и нарушением сопряжения. Эти данные не противоречат процессу циклизации ЭПК под действием УФ-лучей за счет раскрытия двойных связей.

Исследования фотопревращений ЭПК с целью определения квантового выхода, порядка реакции и энергии активации позволили получить дополнительную информацию о механизме реакции.

Квантовый выход, определяющийся актинометрическим способом на основе разложения щавелевой кислоты, сенсибилизированной сернокислым уранилом, в области 220—400 мкм равен 0,55 [4, 5].

Рассчитанное число фотонов, поглощенных 1 мл актинометрического раствора в 1 сек., оказалось равным $1,68 \cdot 10^{16}$ квант/мл·сек. Исходя из линейчатого характера спектра источника света (лампа ПРК-2), относительного распределения энергии его излучения и спектра поглощения раствора была рассчитана интенсивность поглощенного света в соответствии с уравнением (1), которая оказалась для актинометрического раствора равной $4,517 \cdot 10^{17}$ квант/мл·сек.

$$\Delta I = \sum_i \frac{E\lambda_i}{100} \cdot I_{365}^0 (1 - T), \quad (1)$$

где i — все линии из спектра ПРК-2, поглощаемые актинометрическим раствором; $E\lambda_i$ — относительная энергия излучения источника по отношению к линии 365 мкм, T — пропускаемость актинометрического раствора; I_{365}^0 — интенсивность падающего света источника при $\lambda = 365$ мкм.

Интенсивность поглощенного раствором ЭПК света в аналогичных условиях оказалась равной $1,297 \cdot 10^{17}$ квант/мл·сек.

Раствор ЭПК в процессе облучения контролировался на содержание двойных связей по изменению бромного числа (таблица). Исходная концентрация раствора ЭПК соответствовала 0,23 моль/л.

Зависимость бромного числа от времени облучения

Время облучения, мин.	Бромные числа				
	11°	25°	50°	65°	90°
0	100	100	100	100	100
5	72	57	—	—	—
10	64	56	54	—	—
15	—	56	—	49	46
30	58	55	52	48	45
60	55	52	47	47	44
120	50	48	44	43	41

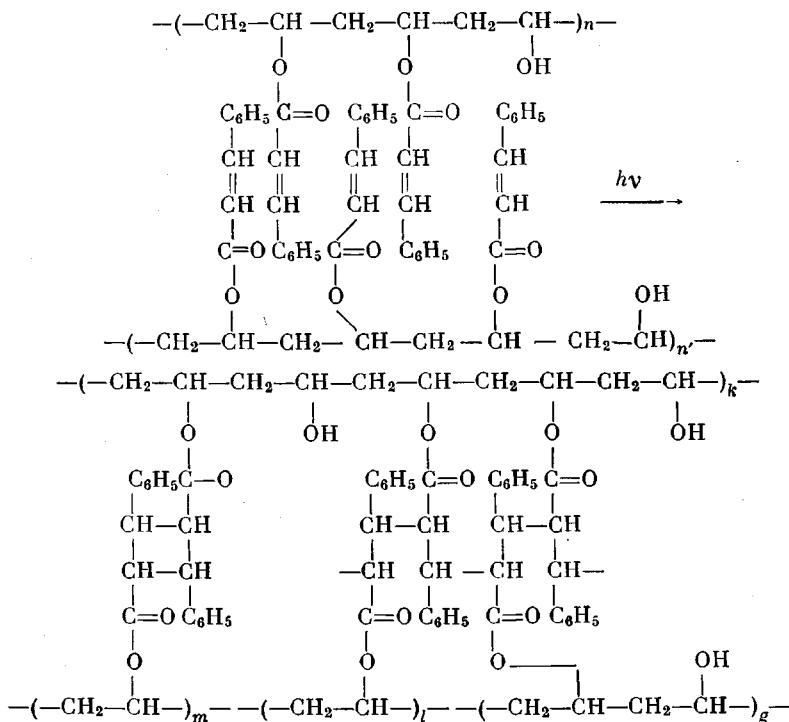
Графическим методом определяли начальную скорость фотохимической реакции (W_t) при различных температурах. По начальным скоростям процесса были рассчитаны квантовые выхода реакции (γ) по соотношению: $\gamma = W_t / N_{hv}$.

Значения квантовых чисел, рассчитанные для 11, 25, 50, 65 и 90°, оказались равными соответственно 1,43; 2,78; 4,05, 6,1 и 13,3. Полученные результаты указывают на наличие цепного механизма процесса образования пространственных структур за счет раскрытия двойных связей. Рассчитанная на основе результатов исследования (см. ниже) энергия активации процесса оказалась равной $5,49 \pm 0,2$ ккал/моль.

W_t , % превр./мин.	8,05	16,2	22,2	34,1	75,0
$\lg W_t$	0,9058	1,2095	1,3434	1,5328	1,8751
T , °К	284	298	323	338	363
$1/T \cdot 10^3$	3,5	3,38	3,1	2,9	2,7

На основании изложенного можно предположить следующую схему реакции образования ($\gamma > 1$) пространственных и ($\gamma \leq 1$) циклических

структур при фотовоздействии на ЭПК:



Фотохимические реакции протекают по радикальному механизму, что подтверждено спектрами ЭПР в процессе облучения ЭПК. Фотохимическое воздействие на ЭПК приводит к повышению среднего молекулярного веса соединений и преобладанию процессов образования пространственных полимеров над деструктивными, что подтверждается изменением динамической вязкости 10% раствора ЭПК в зависимости от времени облучения и температурного воздействия, причем облучение приводит к более эффективным изменениям молекулярных весов полимера по сравнению с термическим воздействием (см. ниже).

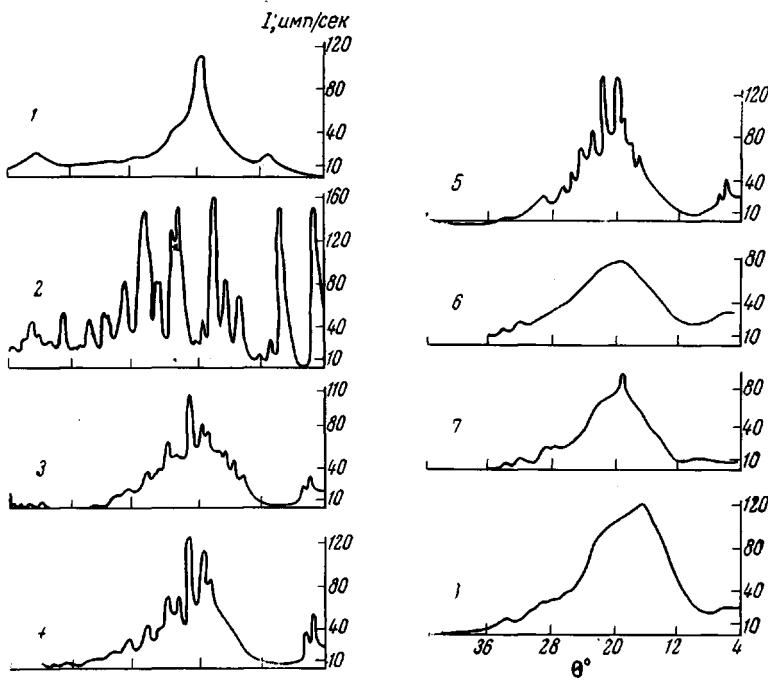
$T, ^\circ\text{C}$	20	30	50	70
$\eta, \text{ спуз}$	26,4	29,14	40,8	гель
Время облучения, мин.	0	5	30	45
$\eta, \text{ спуз}$	26,4	28,16	89,67	гель

Масс-спектроскопические исследования продуктов деструкции в газовой фазе облученного ЭПК дают основание предположить, что при фотолизе выделяются в основном массы, соответствующие CO_2 , CO , $\text{CH}\equiv\text{CH}$ и в меньшей степени $\text{CH}\equiv\text{C---CH}_3$, C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH=CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH---CH=CH}_2$, H_2 . Аналогичная картина, хотя и в меньшей степени, наблюдалась при термораспаде.

В литературе не известны кристаллические полимеры, включающие заместители типа циннамоильных групп, поэтому мы считали интересным исследовать структуру эфиров поливинилового спирта и коричной кислоты со степенью этерификации 60—100% рентгенографическим методом. Ниже приводятся диаграммы состояний ЭПК (рисунок), из которых следует, что кристаллическая структура присуща полимерам со степенью этерификации вплоть до 80—90%. Полимеры со степенью этерификации более 90% обладают преимущественно аморфной структурой. На основе диаграмм состояний рассчитывались межплоскостные расстояния для ЭПК. По мере облучения кристаллических полимеров происходит их аморфизация, что наглядно видно по размытию колец рентгенограмм в процессе облучения

соединений. Аморфизация полимеров, по-видимому, связана с фотохимическими изменениями ЭПК по приведенным выше схемам реакции.

В процессе исследования фотохимических превращений одновременно оценивались квантовые выходы сенсибилизованных растворов ЭПК в процессе облучения. Использование в качестве сенсибилизаторов кетона



Диаграммы состояний эфиров поливинилового спирта и коричной кислоты (ЭПК):

1 — поливиниловый спирт; 2 — коричная кислота; 3—8 — ЭПК, степень этерификации (%): 60 (3); 65 (4); 83 (5); 90 (6); 99 (7); 100 (8)

Михлера, пикрамида, двойной соли бензидинтетразония и $ZnCl_2$, взятых в количестве 5% к весу полимера, привело к повышению квантового выхода фотолитического раскрытия двойных связей полимера в начальный момент реакции примерно в 1,5 раза. Результаты по сенситометрии оценивались актинометрическим способом.

Выводы

1. Определены квантовый выход и энергия активации фотохимического процесса превращения эфиров поливинилового спирта и коричной кислоты.
2. Показано наличие двух процессов при фотохимическом воздействии на полимеры: образование циклических и пространственных цепных структур; предложены схемы механизмов реакций.
3. Масс-спектрометрически установлены продукты деструкции полиэфиров, соответствующие CO , CO_2 , $CH \equiv CH$, $CH \equiv C - CH_3$, C_6H_6 , $C_6H_5 - CH_3$, $C_6H_5 - CH = CH_2$, $CH_2 = CH - CH = CH_2$ и некоторые другие; рентгенографически показана аморфизация кристаллических полимеров в процессе их облучения.

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

Поступила в редакцию
2 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Федоров, С. Д. Бондаренко, Тр. межвузовской конференции по поверхностным и контактным явлениям в полупроводниках, 1962, Изд-во Томского ун-та, 1964, 476.
2. Ю. И. Федоров, Ю. Д. Семчиков, Б. Е. Раснедова, Тр. по химии и химической технологии, вып. 1, 1965, 164.
3. Н. Џ. Вегнштейн, W. C. Quimby, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1815, 1943.
4. В. Нойес, В. Бекальхайд, Методы фотохимического синтеза органических веществ, Изд-во иностр. лит., 1951.
5. Б. А. Радиль, Диссертация, 1967.

УДК 66.095.26 : 678.(744+745)-13

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА С БИЦИКЛО-{2,2,1}- ГЕПТЕН-5-ДИКАРБОНОВОЙ-2,3-КИСЛОТОЙ И ЕЕ АНГИДРИДОМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Л. Д. Мазо, А. И. Езриелев, Е. С. Роскин

В последнее время стали появляться работы по сополимеризации широко известных мономеров (акрилонитрил, винилацетат, стирол и др.) с соединениями, полученными диеновым синтезом [1, 2].

Большое число соединений, которые могут быть использованы в качестве диенофилов, и многообразие сопряженных диеновых систем открывают широкие возможности по получению этого нового типа мономеров. Ввиду этого особенно важным является изучение влияния структуры аддуктов на их поведение при свободнорадикальных реакциях и, в частности, при сополимеризации с другими мономерами.

Диеновый синтез приводит к получению соединений, содержащих шестичленное гидроароматическое кольцо с одной двойной связью, за счет которой они могут сополимеризоваться с другими соединениями. Сами аддукты обычно по свободнорадикальному механизму не полимеризуются и поэтому соответствующая константа сополимеризации r_2 , как правило, равна или близка к 0, но достаточно легко сополимеризуются с другими ненасыщенными соединениями.

Среди различных соединений этого типа наиболее высокой реакционной способностью обладают норборнены — аддукты различных диенофилов с цикlopентадиеном [1].

Нами исследовалась сополимеризация акрилонитрила (АН) с аддуктами цикlopентадиена и малеиновой кислоты и ее ангидрида. Синтез этих аддуктов впервые был осуществлен и описан еще в 1928 г. [3]. Простота и легкость проведения данной реакции, а также доступность исходного сырья открывают путь к промышленному использованию данных соединений.

В литературе описана сополимеризация АН с малеиновым ангидридом и определены относительные активности этих мономеров при их сополимеризации ($r_1 = 6, r_2 = 0$) [4]. Мы ожидали, что сополимер АН с аддуктом цикlopентадиена и малеинового ангидрида, который имеет строение

