

2. Вычислены константы скоростей реакции полимеризации, оценена суммарная энергия активации процесса блочной полимеризации акролеина. Проведены термохимические исследования и показано, что теплота блочной полимеризации акролеина составляет 2,6 ккал/моль.

Ташкентский институт текстильной
и легкой промышленности

Поступила в редакцию
18 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Iedinski, A. Gomylka, Polimery twarzuwa Wielkoczyste, 8, 3871, 1963.
2. Н. Г. Коральник, Б. Э. Геллер, А. Б. Стамлер, Авт. свид. 204587, 1966; Бюлл. изобретений, 1967, № 22.
3. Н. Г. Коральник, Диссертация, 1969.
4. Н. Г. Коральник, Б. Э. Геллер, Ж. прикл. химии, 36, 1927, 1963.
5. К. Бауэр, Анализ органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1953.
6. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 350.
7. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.

УДК 541.64 : 542.954 : 547.582.3:

О СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ПОЛИКАРБОНАТЕ, ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Е. Я. Давыдов,
О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, В. М. Караваев

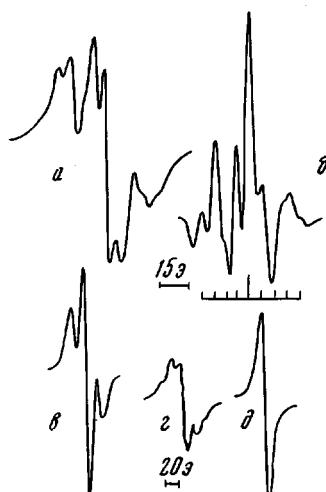
Ранее нами было показано [1, 2], что образование атомов и свободных радикалов в твердом поликарбонате (ПК), синтезированном на основе бисфенола А, индуцирует его деструкцию. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было установлено [1, 2], что зарождение в полимере атомов хлора уже при 77° К приводит к распаду макромолекул по связям $C(CH_3)_2 - Ar \sim$ и $ArO - COO \sim$ с образованием пара-замещенных изопропилбензольных и феноксильных радикалов. Однако оставалось неясным, могут ли такие процессы вызываться и другими радикалами или они специфичны лишь для весьма реакционноспособных и малых по размерам атомов хлора.

В настоящей работе методом ЭПР изучен фотолиз при 77° К поликарбоната с добавками перекиси бензоила (ПБ).

Пленки толщиной 20—50 мк из ПК марки «пенлайт» со средневязкостным молекулярным весом $M_v = 90\,000$ с добавкой 5 вес.% ПБ готовили из совместного раствора полимера и ПБ в хлористом метилене. Варьируя скорость испарения растворителя, можно было получать образцы различной кристалличности. Пленки сушили в вакууме в течение 1 суток при 40°, помещали в ампулы из оптического кварца для ЭПР-измерений и вакуумировали при давлении 10^{-5} мм в течение нескольких часов. Затем ампулы заполняли гелием до давления 600 мм для обеспечения теплоотвода в ходе фотолиза при 77° К. Спектры ЭПР регистрировали при облучении образцов в резонаторе спектрометра ЭПР-2М ИХФ светом ртутной лампы ДРШ-1000, проходящим через светофильтры БС-6 ($\lambda \geq 315$ мк), БС-8 ($\lambda \geq 350$ мк), а также комбинацию светофильтров БС-7 + УФС-6 ($340 \leq \lambda < 400$ мк). Спектры ЭПР регистрировали при 77° К. В контрольных опытах было установлено, что освещение ПК без добавки ПБ этим светом при 77° К не приводит к накоплению достаточного для регистрации методом ЭПР количества свободных радикалов. Получаемые результаты практически не зависят от степени кристалличности образцов.

Результаты и их обсуждение

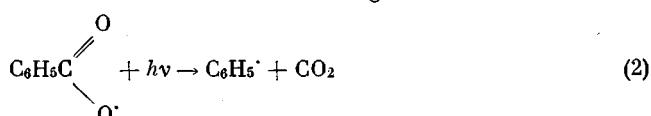
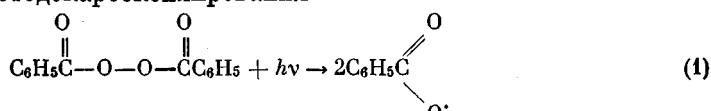
Облучение ПК с добавками ПБ светом с $\lambda \geq 340 \text{ мкм}$ приводит к образованию свободных радикалов, спектр которых в виде первой и второй производных от кривой поглощения приведен на рисунке, а, б. Этот спектр представляет собой, по-видимому, наложение сигналов от нескольких сортов парамагнитных частиц. В суммарном спектре можно выделить триплет со средним расщеплением в $19 \pm 1,5 \text{ э}$, каждая компонента которого дополнительно расщеплена на триплет с расстоянием между соседними линиями в $\sim 6,5 \text{ э}$. По своим параметрам он совпадает со спектром ЭПР фенильных радикалов, стабилизированных в матрицах бензола, дейтеробензола, гексафторциклогексана и воды, а также полистирола [3, 4]. Разрешенность спектра ухудшается при переходе от его низкополевой к высокополевой частям. Это связано, по-видимому, с изменением ширины



Спектры ЭПР радикалов, образующихся при облучении ПК с 5% ПБ светом с $\lambda \geq 340 \text{ мкм}$ (77° К):

а — суммарный спектр ($\lambda \geq 340 \text{ мкм}$), первая производная;
б — то же, вторая производная;
в — тот же образец после выдерживания при 77° К в темноте в течение 48 час.; г — то же после нагревания до 223° К; д — после нагревания образцов, облученных светом с $\lambda = 315 \text{ мкм}$ до 293° К.
Спектры записаны при различных усилениях ЭПР-спектрометра

линий, обусловленным слабой анизотропией g -фактора. Расщепление в основном триплете является асимметричным: в низких полях оно равно 17,5, в высоких — 20,5 э. Аналогичные особенности наблюдали Беннетт, Майл и Томас [3] в спектре ЭПР фенильных радикалов, стабилизированных в матрице бензола. Фенильные радикалы в этой системе, вероятно, возникают в результате распада перекиси бензоила на бензоатные радикалы и их последующего фотодекарбоксилирования*

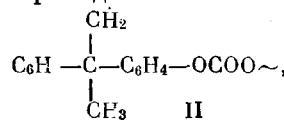


I

Фенильные радикалы, стабилизированные в матрице из поликарбоната, являются неустойчивыми и в отсутствие света исчезают при 77° К примерно за 2 суток. После гибели фенильных радикалов в спектре ЭПР отчетливо фиксируется триплет с расщеплением в 20 э и несколько асим-

* В данной работе однозначно не установлено, образуются ли эти радикалы при фотолизе ПБ или свет поглощается ПК, а ПБ распадается в результате переноса на нее энергии, поглощенной полимером.

метричной центральной компонентой (рисунок, в). Он представляет собой наложение сигналов, по крайней мере, от двух сортов радикалов. Триплетный спектр принадлежит полимерным макрорадикалам

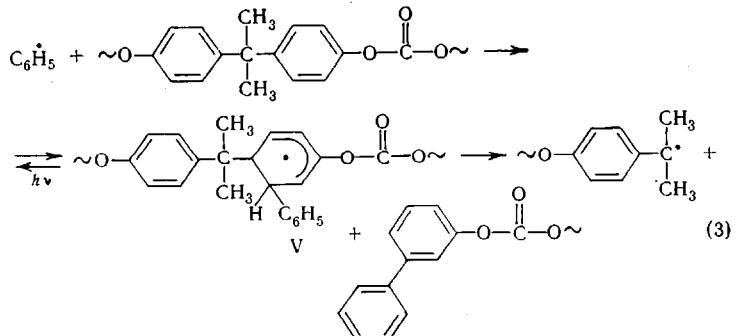


возникающим при отрыве фенилом атома Н метильной группы, в которых неспаренный электрон взаимодействует с двумя метиленовыми протонами. На центральную компоненту сигнала этих радикалов накладывается одиночная линия с несколько смещенным g -фактором, по-видимому, принадлежащая феноксильным макрорадикалам [2], что и приводит к наблюдаемой асимметрии спектра.

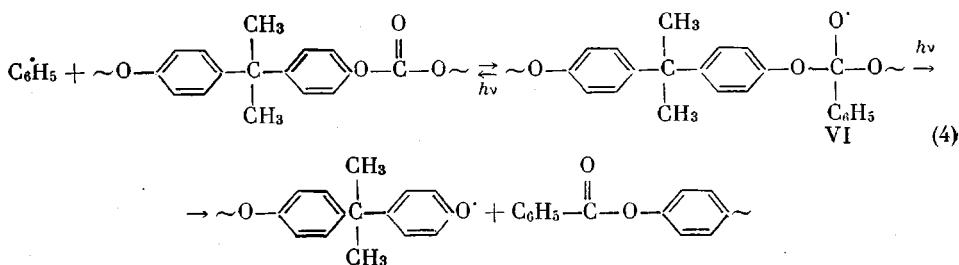
При повышении температуры образцов радикалы II гибнут, и остается спектр, приведенный на рисунке, г. В нем отчетливо проявляются пять компонент сверхтонкой структуры (СТС) с расщеплением в 16,5 э, на центральной компоненте которого заметно дополнительное расщепление на триплет с расстоянием между линиями ~ 5 э. Как было показано в [1], этот сигнал принадлежит радикалам $\sim \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (III), возникающим в результате разрыва $\text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCOO}$ -связи в макромолекулах. Из-за невысокой концентрации этих радикалов в данной системе не удается отчетливо зарегистрировать крайние линии семилинейного спектра, а большая ширина компонент СТС при 77° К по сравнению с 293° К, связанная, по-видимому, с анизотропией сверхтонкого взаимодействия, не позволяет четко зафиксировать расщепление всех компонент спектра на триплеты. Наконец, в нагретых до комнатной температуры образцах наблюдается одиночная линия с $g = 2,0041 \pm 0,0005$ и $\Delta H_{1/2} = 16$ э (рисунок, д), обусловленная *пара*-замещенным феноксильным радикалом $\sim \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}^\bullet$ (IV).

Таким образом, при облучении ПК с добавками ПБ светом с $\lambda \geq 340$ мк при 77° К методом ЭПР зарегистрировано четыре вида свободных радикалов: фенильные, образующиеся из перекиси бензоила, а также три вида макрорадикалов ПК. Облучение образцов светом с $\lambda \geq 315$ мк привело к существенному увеличению скорости образования свободных радикалов, при этом значительно возрастает вклад феноксильных радикалов в суммарный спектр. Облучение образцов светом с $340 \leq \lambda < 400$ мк не приводит к каким-либо изменениям по сравнению с результатами, полученными для $\lambda \geq 340$ мк, что указывает на отсутствие фотохимической активности света с $\lambda > 400$ мк в данной системе.

Так же, как и в случае ПК с добавками хлорного железа, образование концевых радикалов III и IV является, по-видимому, вторичным процессом и связано с взаимодействием фенильных радикалов с макромолекулами. Возникновению радикала III, по-видимому, предшествует присоединение фенильного радикала в *ортого*-положение по отношению к изопропиленовой группе кольца с последующим распадом под воздействием света на исходные компоненты или изомеризацией с разрывом цепи.



Феноксильные радикалы, по-видимому, образуются в результате фотодиссоциации радикала присоединения C_6H_5 к карбонатной группе макромолекулы, при этом более активен свет с $\lambda < 340 \text{ мкм}$.



Нам не удалось методом ЭПР зарегистрировать образование радикалов V и VI, по-видимому, вследствие их низкой суммарной концентрации. Таким образом, в ПК с добавками ПБ под действием длинноволнового УФ-света возникают фенильные радикалы, что приводит к тем же конечным продуктам, что и в случае атомов хлора. Различия состоят главным образом не в механизме превращений, а в скоростях взаимодействия этих радикалов с различными группами ПК. Действительно, в случае фенильных радикалов резко возрастает количество радикалов II, которые не были зарегистрированы при взаимодействии атомарного хлора с ПК. Это может быть связано с различием энергетических характеристик и стерических факторов в реакциях замещения и присоединения этих радикалов, обусловленным различием в их структуре и свойствах.

Выводы

Показано, что образующиеся при фотолизе перекиси бензоила в поликарбонате фенильные радикалы взаимодействуют с макромолекулами, отрывая атомы водорода от метильных групп, а также приводят к разрывам макромолекул по $(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ - и $\text{C} - \text{O} - \text{O}$ -связям.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
23 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Давыдов, О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Г. Б. Парицкий, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, **195**, 875, 1970.
2. Д. Я. Топтыгин, Г. Б. Парицкий, Е. Я. Давыдов, О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Высокомолек. соед., **A14**, 1534, 1972.
3. J. E. Bennet, B. Mile, A. Thomas, Proc. Roy. Soc., **A293**, 246, 1966.
4. А. Т. Корицкий, А. В. Зубков, Высокомолек. соед. **A9**, 789, 1967.

УДК 541.64 : 542.954 : 547.565

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(4-ОКСИ-3-МЕТИЛФЕНИЛ)МЕТИЛФЕНИЛМЕТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

O. B. Смирнова, O. Г. Фортунатов, Г. С. Колесников

Ранее нами были описаны некоторые закономерности синтеза поликарбонатов на основе ди-(4-оксифенил)метилфенилметана и было показано, что они обладают хорошими диэлектрическими показателями и повышенной стойкостью к агрессивным средам [1]. Поэтому представлялось интересным получение поликарбоната на основе ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметана, содержащего метильные заместители как у центрального углерода атома, так и в фенильных ядрах, с целью выяснения влияния заместителей на свойства поликарбоната и изучения закономерностей этой реакции.