

$F_n$  возрастает с количеством ДМФ несущественно, причем она быстро достигает некоторого предела (таблица). Заметное понижение  $F_n$  при полимеризации в системе с наиболее высокой из использованных концентраций ДМФ (79 об. %), возможно, обусловлено быстрым и полным расходованием мономера до завершения реакции инициирования; фактическое время протекания полимеризации в опыте 11 существенно меньше продолжительности этого опыта, приведенной в таблице.

### Выводы

Изучена кинетика полимеризации в системе акрилонитрил — трибутилтимагнийиодид — диметилформамид (ДМФ) — толуол при  $[ДМФ] / [Mg] = 1$ ; найдены порядки реакции по инициатору и мономеру. Реакция роста в этих условиях протекает через стадию образования промежуточных комплексов мономер — активный центр. Эффективность инициирования в присутствии ДМФ в количестве от 0,05 до 80 об. % не превышает 4 %. Значительная часть инициатора расходуется на образование олигомеров.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 XII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., А12, 2233, 1970.
2. И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусалимский, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., 8, 876, 1966.
3. И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусалимский, В. М. Алексеев, Высокомолек. соед., А9, 107, 1967.
4. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, Makromolek. Chem., 123, 80, 1969.
5. Б. Л. Ерусалимский, И. В. Кулевская, В. В. Мазурек, J. Polymer Sci., C16, 1355, 1967.
6. R. Cleland, W. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1965.
7. Y. Yasuda, N. Kawabata, T. Oda, T. Tsuruta, J. Macromolec. Sci., A1, 669, 1967.

УДК 541.64:547.495.1

### О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА НА ФОТОХИМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИДА

*С. С. Демченко, А. А. Качан, Л. Л. Червяцова,  
В. А. Вонсяцкий*

Ранее нами было установлено [1—3], что поверхность твердого тела оказывает катализическое действие на процесс фотохимической деструкции полиуретана. Можно полагать, что этот эффект будет увеличиваться при усилении контакта полимера с подложкой, например при комплексообразовании. Для проверки этого предположения нами была исследована фотохимическая деструкция полиуретансемикарбазида (ПСК), семикарбазидные группы которого склонны образовывать хелатные соединения с ионами некоторых металлов [4—6].

ПСК синтезировали из макродиизоцианата и дигидразида изофталевой кислоты \* [7]. В качестве подложек применяли медную фольгу М-1 ГОСТ 5638-31, алюминиевую фольгу А-5 и цинк чистый, электролитический. Подложки размером  $50 \times 10$  мм тщательно промывали различными растворителями, после чего на них равномерным слоем наносили 16%-ный раствор полимера в диметилформамиде.

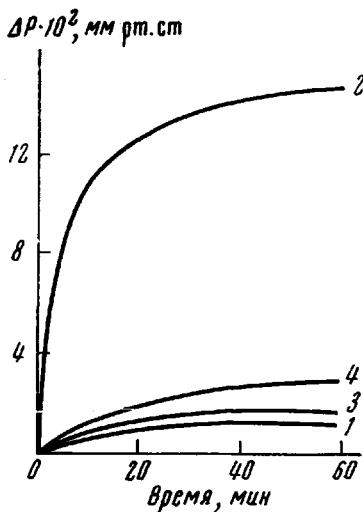


Рис. 1. Кинетика газовыделения свободной пленки полимера (1) и полимера на подложках из меди (2), алюминия (3) и цинка (4) при облучении светом с  $\lambda > 320$  мкм

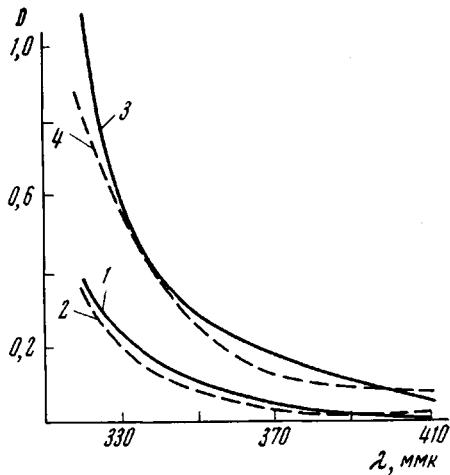


Рис. 2. УФ-спектры поглощения свободной пленки ПСК (1), полимера, снятого с алюминиевой (2) и медной подложек (3), и комплекса приготовленного из ПСК и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (4). Измерения проводили для 0,1%-ных растворов полимера в диметилформамиде

Подложки с полимером выдерживали при комнатной температуре ~1 сутки, а затем тренировали в вакууме для удаления растворителя. Свободную пленку полимера получали на стекле. Толщина слоя пленки ПСК составляла во всех опытах 35–40 мкм, вес — 25–30 мг.

Было установлено, что исследуемый полимер поглощает свет при  $\lambda < 320$  мкм. Поэтому для того чтобы обеспечить доступ света к подложкам, облучение ПСК производили при комнатной температуре через стеклянный светофильтр ( $\lambda > 320$  мкм). Интенсивность возбуждающего света, определенная по уранилоксалатному актинометру, составляла  $4,2 \cdot 10^{-8}$  эйнштейн/см<sup>2</sup>·сек. Газообразные продукты деструкции регистрировали с помощью манометрической лампы ЛГ-2, предварительно откалиброванной по смеси выделяемых газов CO и CO<sub>2</sub>. Объем реакционного сосуда составлял ~50 мл.

Кинетика газовыделения ПСК при фотохимической деструкции приведена на рис. 1; каждая кривая построена по усредненным данным нескольких опытов. Расхождения между результатами параллельных опытов не превышали 2–3%. Из рисунка видно, что в присутствии поверхности твердого тела газовыделение полимера было выше, чем у свободной пленки. Наибольшая фотохимическая активность наблюдалась на медной подложке. Масс-спектрометрически было установлено, что при облучении полимера УФ-светом в газовой фазе появляются CO и CO<sub>2</sub> в соотношении 1 : 10<sup>3</sup>. Следовательно, в процессе фотодеструкции происходит в основном разрыв NC-связей уретановой группы ПСК [8].

Зависимость скорости фотохимической деструкции от интенсивности возбуждающего света ( $n$ ) вычисляли из соотношения:  $\lg(w_1/w_2) = n \lg(I_1/I_2)$ , где  $w_1$ ,  $w_2$  — скорости реакции, соответствующие интенсив-

\* Полимер был любезно предоставлен нам А. П. Грековым и В. В. Медведевой, за что авторы выражают им глубокую благодарность.

ностям света  $I_1$  и  $I_2$ . С этой целью свободную пленку ПСК, а также полимер на подложках из меди или алюминия облучали УФ-светом интенсивностью  $4,2 \cdot 10^{-8}$  и  $1,4 \cdot 10^{-8}$  эйнштейн/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ . Уменьшение интенсивности достигали с помощью предварительно откалиброванной на спектрофотометре СФ-4 металлической пленки, помещаемой между источником света и полимером. Было установлено, что во всех случаях порядок реакции по интенсивности света близок к единице. Это свидетельствовало о том, что разрушение макромолекулы ПСК происходит с участием одного кванта света.

На рис. 2 приведены УФ-спектры поглощения свободной пленки, а также полимера, находящегося на поверхности алюминия и меди. Измерения производили для 0,1%-ных растворов ПСК в диметилформамиде; толщина кюветы — 1 см. Оказалось, что по сравнению со спектрами свободной пленки и полимера из алюминия полоса поглощения ПСК, снятого с медной подложки, сдвигалась в сторону больших длин волн. Этот сдвиг обусловлен, по-видимому, возникновением новых связей в полимере, находившемся на медной подложке. Как уже упоминалось, семикарбазиды и их производные способны образовывать комплексные соединения с ионами некоторых металлов. По всей вероятности, возникновение комплекса между семикарбазидными группами ПСК и ионами меди подложки вызывает изменение в УФ-спектре. О справедливости такого предположения свидетельствует тот факт, что спектры комплекса (рис. 2, кривая 4), приготовленного из нитрата меди и ПСК в растворе диметилформамида при соотношении медь : семикарбазид = 1 : 2, и полимера, снятого с медной подложки (рис. 2, кривая 3), имеют практически одинаковый батохромный сдвиг.

Образование комплекса ПСК с ионами меди при получении пленки полимера на подложке подтверждается также данными ИК-спектроскопии и метода ЭПР.

ИК-спектры образцов полимера на подложках получали методом отражения, свободной пленки — методом пропускания; измерения производили на спектрофотометре UR-10. Толщина пленок в этих опытах составляла  $\sim 10 \text{ мк}$ . Оказалось, что ИК-спектры свободной пленки, а также полимера на подложках из алюминия и цинка практически совпадали. Если же ПСК находился на меди, наблюдалась иная картина (рис. 3). Уже после 24 час. выдерживания полимера на медной подложке на рассеянном свете в спектре уменьшалась интенсивность полосы  $1670 \text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний CO-мочевинных групп [9, 10]. Аналогичный эффект наблюдался и при хранении пленки ПСК на меди в темноте в течение нескольких дней. Образование комплекса значительно ускорялось при действии УФ-света: достаточно было облучить пленку на медной подложке светом с  $\lambda > 330 \text{ мкм}$  (интенсивность света  $7,2 \cdot 10^{-8}$  эйнштейн/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ) в течение 30 мин., чтобы полоса  $1670 \text{ см}^{-1}$  исчезла полностью.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301. Перед измерением пленка ПСК находилась в контакте с медной подложкой в атмосфере воздуха в течение 3—5 суток. Спектры ЭПР пленок ПСК, снятых с медной подложки, представляют собой широкие асимметричные синглеты с расстоянием между точками максимального наклона  $\sim 100 \text{ э}$  (рис. 4, a). g-Фактор изменялся в пределах 2,05—2,06. Концентрация неспаренных электронов в образцах, определенная путем сравнения с поликристаллическим  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , оказалась равной  $1 \cdot 10^{20}$  спин/г. Такая концентрация неспаренных электронов соответствует  $\sim 1\%$ -ному содержанию ионов меди в полимере. Если предположить, что все семикарбазидные группы ПСК взаимодействуют с ионами меди, в полимере должно быть  $\sim 2\%$   $\text{Cu}^{2+}$ . Следует подчеркнуть, что концентрация неспаренных электронов и форма линий спектра ЭПР пленок полимера, снятых с медной подложки, и комплекса, приготовленного из  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и ПСК в рас-

тврое диметилформамида, очень близки (рис. 4, б).  $g$ -Фактор такого комплекса несколько отличался от значения, полученного для полихелатного соединения на подложке, что указывает, очевидно, на некоторое изменение строения лиганда.

Данные ЭПР, а также УФ- и ИК-спектров свидетельствуют о том, что при получении пленки ПСК на медной подложке образуется комплекс между семикарбазидными группами полимера и ионами меди. Этот комп-

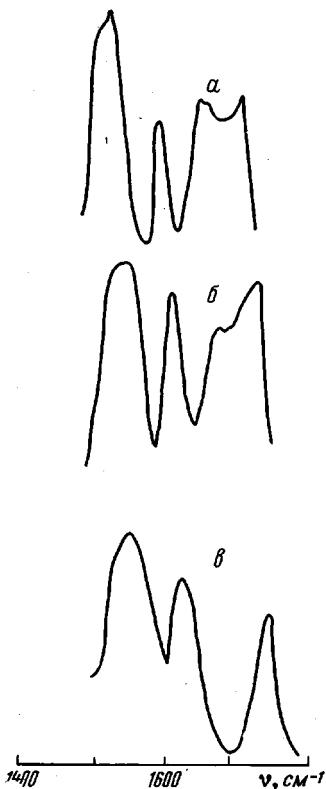


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры свободной пленки ПСК (а) и полимера, находившегося на медной подложке 24 часа (б) или облученного на этой подложке УФ-светом в течение 30 мин. (в)

Рис. 4. Спектры ЭПР пленки ПСК, снятой с медной подложки (а), и комплекса, приготовленного из ПСК и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (б)

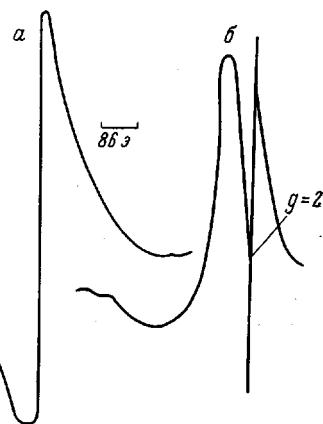


Рис. 4

лекс мог, очевидно, возникнуть либо с участием растворителя в процессе образования пленки на подложке, либо при контакте ПСК с поверхностью меди после испарения растворителя. Для выяснения этого вопроса свободную пленку ПСК толщиной 40 мк после удаления растворителя помещали на медную фольгу и оставляли в контакте с ней 15 мин. при давлении 40° кГ/см<sup>2</sup> и 10 дней при давлении 2 кГ/см<sup>2</sup>. Было установлено, что такая пленка не дает широкого сигнала ЭПР, характерного для полихелатного соединения меди. Это указывает на то, что комплекс образуется, по-видимому, в процессе получения пленки из раствора в диметилформамиде. Что касается состава полихелата, то его исследование в полимерной матрице представляет значительные трудности. Однако идентичность УФ-спектров и спектров ЭПР полимера на меди соответствующим спектрам комплекса, приготовленного из ПСК и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в растворе диметилформамида, свидетельствует о близости их состава. Наличие указанного полихелата и обуславливает, очевидно, большее по сравнению с алюминием и цинком влияние медной подложки на фотодеструкцию ПСК (рис. 1).

## Выводы

1. Изучено влияние поверхности твердого тела (меди, цинка и алюминия) на фотохимическую деструкцию полиуретансемикарбазида.

2. Установлено, что в присутствии подложек ускоряется деструкция полимера при облучении УФ-светом с  $\lambda > 320 \text{ мкм}$ . Наибольшей фотокаталитической активностью обладает медная подложка. Каталитическое действие последней объяснено увеличением связи полимера с поверхностью твердого тела вследствие возникновения хелатного соединения между семикарбазидными группами полиуретансемикарбазида и ионами меди подложки.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3 XII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Качан, Н. П. Курган, Н. В. Кулик, Г. Я. Боярский, Теоретич. и эксперим. химия, 4, 487, 1968.
2. Л. Л. Червяцова, А. А. Качан, Н. П. Курган, В. П. Кузнецова, Г. И. Мотрюк, Т. Д. Бутмерчук, Н. В. Кулик, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1970, вып. 6, стр. 186.
3. Л. Л. Червяцова, А. А. Качан, Г. И. Белоконева, Н. П. Курган, Н. В. Кулик, Н. П. Сметанкина, В. Я. Опрыя, Сб. Макромолекулы на границе раздела фаз, изд-во «Наукова думка», 1971.
4. Пат. США 3196107, 1956; Chem. Abstrs, 60, 14414, 1963.
5. Н. Е. Кадем, М. Ф. Искандер, С. Е. Заюан, J. Anorg. Allg. Chem., 320, 261, 1963.
6. А. Н. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., 4, 1825, 1964.
7. А. П. Греков, В. В. Медведева, В. П. Ткач, Сб. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), изд-во «Наукова думка», 1968, вып. 5, стр. 39.
8. О. Г. Тараканов, Л. В. Невский, В. К. Беляков, J. Polymer Sci., C23, 117, 1968.
9. Л. Н. Конусов, В. В. Жарков, Ж. прикл. спектроскопии, 5, 125, 1966.
10. С. Л. Давыдова, В. А. Баранов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 1004, 1968.