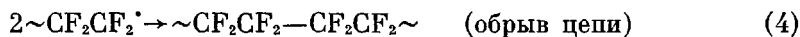
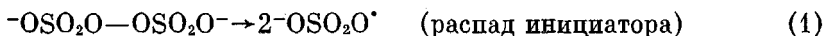


В исследованной системе протекают следующие реакции:



Как видно из рис. 2, общая скорость полимеризации ТФЭ падает с увеличением I . Как известно из теории, ионная сила раствора не должна влиять на скорость реакций (1) (рис. 1, кривая 2), (2) и (3). По нашему мнению, влияние I можно объяснить первичным солевым эффектом на реакцию (4).

В ряде работ (см., например, [3, 4]) обращается внимание на ярко выраженный электрофильный характер перфторалкильных радикалов. За счет оттяжки электронов атомами F на радикальном конце цепи возникает некоторый положительный заряд. Можно предположить, что при увеличении I скорость реакции рекомбинации одноименно поляризованных радикалов возрастает, что и приводит к снижению общей скорости полимеризации ТФЭ. С увеличением pH эффект ионной силы падает, вероятно, из-за нейтрализации положительно поляризованных радикалов ионами OH^- , причем эта нейтрализация может носить и специфический характер за счет образования водородных связей с атомами F.

Экстраполяция данных, приведенных на рис. 3 (кривые 1—3), к $I=0$ (кривая 4) показывает, что влияние кислотности среды на скорость полимеризации ТФЭ невелико: при изменении pH от 2 до 13 скорость реакции возрастает не более чем на 40%, что, по-видимому, можно объяснить упомянутыми сольватационными эффектами.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Кудрявцева, Н. М. Чирков, *Высокомолек. соед.*, 6, 1717, 1964.
2. Э. Ф. Носов, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, *Высокомолек. соед.*, 8, 1330, 1966.
3. А. Р. Stefani, L. Herk, M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 4732, 1961.
4. Э. Ф. Носов, Диссертация, 1968.

УДК 541.64 : 535

ПОЛИМЕРЫ СО СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

**Г. А. Воскобойник, Ю. И. Федоров, Т. Г. Бирюкова,
М. В. Бузюев, Э. В. Соболева, А. В. Рябов**

В последнее время опубликован ряд работ японских авторов, посвященных получению светочувствительных полимеров, содержащих сопряженные связи $\text{C}=\text{C}$ в боковой цепи [1—3]. Однако опубликованные данные не дают полного представления о синтезированных соединениях.

Цель данной работы — проведение синтеза светочувствительных полимеров прямой полимеризацией винильных мономеров, содержащих ненасыщенные группы, с целью отработки методики получения, проведения идентификации и оценки направления процессов, происходящих при фотохимическом воздействии на полимеры.

Если подвергнуть полимеризации только винильную группу в мономере, содержащих циннамоильную и стирилакрилатную группы, то можно получить линейный полимер, сохраняющий светочувствительную структуру.

Хорошо известно, что бифункциональные винильные мономеры обычно подвергаются радикальной полимеризации с образованием спитых нера-

створимых полимеров. Однако в условиях ионной полимеризации (катионной или анионной) в случае различия электронных плотностей присутствующих двойных связей образуются неспитые растворимые полимеры.

Было замечено, что при полимеризации мономеров с катионным инициатором получают растворимые полимеры с высоким выходом.

ИК- и ЯМР-спектрометрические исследования показали, что катионная полимеризация осуществляется по винильной двойной связи, не затрагивая связи $C=C$ диинимольной и стирилакрилатной групп.

Спектр ЯМР β -винилоксиэтилциннамата (ВЭЦ) в хлористом метиле содержит квартеты с химическими сдвигами $\delta=3,54$ и $2,42$ м. д., обусловленные *транс*-этиленовыми протонами, и квартет с $\delta=3,54$ м. д., обусловленный винильными протонами. Для полимера поглощение, обусловленное винильными протонами, исчезает полностью, а поглощение *транс*-этиленовыми протонами сохраняется (квартеты с $\delta=3,54$ и $2,34$ м. д.).

Химический сдвиг фенильных протонов мономера равен $2,71$ м. д., а в случае полимера — $2,55$ м. д.

Спектр ЯМР β -винилоксиэтилстирилакрилата (ВЭСА) в хлористом метиле содержит поглощение при $3,26$ (дублет) и при $4,08$ м. д. (дублет), соответствующее бутадиеновым протонам, и при $3,54$ м. д. (квартет), соответствующее винильным протонам. В случае полимера поглощение, обусловленное винильными протонами, исчезает полностью, а поглощение, соответствующее бутадиеновым протонам, остается при $3,13$ (дублет) и $3,97$ м. д. (дублет). Фенильные протоны в мономере имеют $\delta=2,73$ м. д., а в полимере — $2,67$ м. д.

Мономеры ВЭЦ и ВЭСА имеют максимумы поглощения при 280 и 312 $\mu\text{м}$ соответственно, которые полностью сохраняются и в полимерных соединениях.

ИК-спектр ВЭЦ обнаруживает полосы поглощения, соответствующие винильным двойным связям, при 830 и 950 см^{-1} и *транс*-этиленовым двойным связям при 985 см^{-1} и в области $800-1000$ см^{-1} . При полимеризации первые две полосы поглощения исчезают, а последняя остается. ИК-спектр поглощения ВЭСА имеет полосы поглощения, соответствующие винильным двойным связям и сопряженным двойным связям, при 953 и 1007 см^{-1} и соответственно в области $900-1000$ см^{-1} . При полимеризации первая полоса поглощения исчезает, а вторая остается.

В области колебаний $1700-1600$ см^{-1} в ИК-спектрах присутствуют две полосы поглощения с частотами 1645 и 1630 см^{-1} , которые обусловлены присутствием связей $C=C$ различного типа замещения. Высокочастотную полосу следует отнести к колебанию $C=C$ в фрагменте $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$, а низкочастотную — к фрагменту $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$. У полимеров наблюдается исчезновение полосы поглощения при 1630 см^{-1} , что свидетельствует об изменениях, происходящих в процессе полимеризации во фрагменте $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$.

В процессе фотовоздействия на полимеры образуются циклические структуры, которым отвечают появляющиеся полосы поглощения при 700 см^{-1} . Образовавшимся производным циклобутановых структур с фенильными заместителями соответствуют полосы поглощения при 925 см^{-1} для ПВЭЦ и при 930 см^{-1} для ПВЭСА. Интересно отметить, что циклобутановым структурам с алкильными заместителями отвечают полосы поглощения с максимумами при 878 и 890 см^{-1} .

Смещение полос поглощения у исследуемых полимеров в коротковолновую область может быть обусловлено индукционным эффектом акцепторной фенильной группы. Образующиеся кроме этого пространственные структуры нарушают сопряжение в системе, что приводит к индивидуальному обособлению полос поглощения, соответствующих ароматическим группировкам, при 1600 и 1500 см^{-1} .

Фотовоздействию также подвержены и сложнэфирные группировки, которым отвечает максимум поглощения при 1710 см^{-1} . Интенсивность по-

лосы поглощения в процессе облучения значительно понижается со смещением максимума поглощения в коротковолновую область, что соответствует частичной деструкции полимера за счет выделяющихся CO_2 и CO и изменению электронной плотности системы.

В связи с неплоскостным расположением боковых заместителей в исследуемых полимерных соединениях, видимо, частично присутствуют дополнительные соединения с внутренизамкнутым циклом, которым отвечают полосы поглощения с максимумом при 1780 см^{-1} . В процессе облучения эти структуры разрушаются, и поглощение в данной области полностью исчезает.

Квантовый выход фотохимических реакций, происходящих в исследуемых соединениях, определяли в соответствии с [4] на основе изменений полос поглощения в ИК-спектрах, соответствующих функциональным группам полимеров. Он оказался равным 0,45 для ПВЭЦ и 0,40 в случае ПВЭСА применительно к связям $\text{C}=\text{C}$ и 0,15 — для разрушения сложноэфирной группировки. Интенсивность падающего света, определенная с помощью термоэлемента с использованием соответствующих фильтров, составляла $3 \cdot 10^{-3} \text{ вт/см}^2$.

Понижение квантового выхода в случае ПВЭСА, видимо, связано со скручиванием стирилакрилатных групп полимера в пространстве и образованием дополнительных циклов, которым отвечает поглощение с максимумом при 1780 см^{-1} . Это связано с понижением светочувствительности полимера, вопреки смещению их полосы поглощения в более длинноволновую область (максимум поглощения 312 нм) по сравнению с производными коричневой кислоты (максимум поглощения 280 нм).

Энергию $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_1 \leftarrow T_1$ переходов определяли на основании УФ-спектров и спектров испускания растворов ПВЭЦ и ПВЭСА, полученных при температуре жидкого азота в соответствии с [5].

Рассчитанные из спектров флуоресценции и поглощения энергии триплетных состояний равны 94 и 87 ккал/моль для ПВЭЦ и ПВЭСА соответственно.

Энергии синглетных возбужденных состояний, рассчитанные из спектров флуоресценции и поглощения ПВЭЦ и ПВЭСА, которые приближенно равны самому длинноволновому максимуму поглощения, равны 102 и 95 ккал/моль соответственно.

Мономеры синтезировали этерификацией винил- β -хлорэтилового эфира коричневой и стиролакриловой кислотами.

ВЭЦ получали следующим образом. Смесь 100 мл винил- β -хлорэтилового эфира (фракция с т. кип. $108-110^\circ$), 17 г (0,1 моля) циннамата натрия, 0,5 г иодида триэтилметиламмония и 0,3 г гидрохинона нагревали с обратным холодильником при 130° в течение 20 час. Затем реакционную смесь охлаждали, отфильтровывали образовавшийся хлористый натрий, а оставшийся винил- β -хлорэтиловый эфир удаляли дистилляцией. Оставшуюся массу разгоняли в вакууме, собирая бесцветную фракцию с т. кип. $145-170^\circ$ (0,1 тор). Найдено, %: С 71,6; Н 6,27. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 71,54; Н 6,47.

ВЭСА получали из стирилакрилата натрия и винил- β -хлорэтилового эфира методом, подобным описанному выше. Реакционную смесь нагревали в течение 30 час. При разгонке в вакууме собирали фракцию с т. кип. $180-185^\circ$ (0,1 тор). Найдено, %: С 73,80; Н 6,54. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 73,75; Н 6,60.

Полимеризацию проводили в сухом толуоле (концентрация мономера 10 вес. %), используя в качестве инициатора трифторбористый эфират (2 вес. % к мономеру) в отсутствие влаги. Перед введением инициатора раствор мономера в ампуле продували аргоном.

ВЭЦ полимеризовали при -78° в течение 3 час.; ВЭСА — при -40° в течение 4 час. После полимеризации содержимое ампулы выливали при сильном перемешивании в избыток метанола с небольшим количеством аммиака. Высаженный полимер отделяли, промывали метанолом и сушили в вакууме.

Выход — 97 и 95 % для ПВЭЦ и ПВЭСА соответственно. Для спектроскопических исследований полимеры очищали переосаждением.

ЯМР-спектры снимали на спектрометре РС-60 при комнатной температуре; рабочая частота 60 Мгц . В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилендисилоксан.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20, нанося пленки соединений на пластинки из КВг. Электронные спектры снимали на спектрофотометре (модель 402) в кюветках ($d=1$ см).

Облученность оценивали по формуле

$$E = \frac{C_r(R_r + R_T)h}{\varepsilon_T S_T}$$

где C_r — чувствительность гальванометра; R_r — сопротивление гальванометра; R_T — сопротивление термоэлемента; ε_T — чувствительность термоэлемента; S_T — площадь приемного окна термоэлемента; h — отклонение стрелки гальванометра (в делениях шкалы).

В работе использован термоэлемент с внутренним сопротивлением $R=134,60$ ом; чувствительность $\varepsilon=0,44$ в/ст, температура $20\pm 0,5^\circ$, гальванометр М-237/3 на $5 \cdot 10^{-7}$ а/делений.

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

Поступила в редакцию
14 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kato, M. Hasegawa, J. Polymer Sci., B8, 263, 1970.
2. M. Kato, T. Ichijo, K. Ishii, M. Hasegawa, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2109, 1971.
3. M. Kato, Polymer Letters, B7, 605, 1969.
4. Ю. Э. Кириш, К. С. Ляликов, К. К. Колниш, Ж. физ. химии, 39, 1886, 1965.
5. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, «Мир», 1967.

УДК 541.64 : 535.37

ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНОЙ ФАЗЫ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова,
Н. Ф. Бакеев*

В последнее время появились данные о том, что аморфные области в частично кристаллических полимерах неоднородны. Так, для корректного объяснения данных ЯМР авторы [1, 2] вынуждены предположить существование аморфных областей различной степени упорядоченности. Последняя должна сказаться на характере размораживания молекулярной подвижности в соответствующих областях. Кроме того, известно, что кривая радиотермолюминесценции (РТЛ) полимера (зависимость интенсивности свечения облученного при низкой температуре полимера от температуры) очень чувствительна к изменению характера молекулярной подвижности.

Цель данной работы — выяснение различий в молекулярном движении полимера, обусловленных гетерогенностью неупорядоченных областей. Исследована РТЛ пленок полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), содержащих иод. Известно [3], что иод проникает только в аморфные области полимера.

Использовали промышленную нестабилизированную пленку ПЭНП толщиной 100 мкм и плотностью $0,912$ г/см³ (кристалличность 40%). Сорбцию иода проводили в закрытом бюксе на воздухе. Пленку полимера помещали над кристаллами иода и выдерживали определенное время при комнатной температуре, после чего резко охлаждали пленку в жидком азоте. Облучение проводили в жидком азоте на γ -источнике Co^{60} до дозы в 1 Мрад (мощность дозы 4 Мрад/час). Скорость разогрева облученных образцов составляла 25 град/мин.