

Полученные данные по механизму гибели макрорадикалов и топохимии элементарных реакций позволяют надеяться на разработку правильной физической модели и количественной теории полимеризации АН в массе.

Поступила в редакцию  
15 X 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

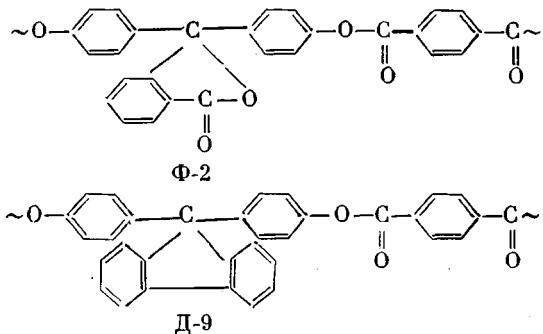
1. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
2. Л. Г. Пильс, В кн. Сополимеризация, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1971, стр. 351.
3. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
4. O. G. Lewis, R. M. King, Addition and Condensation of Polymer Processes, Washington, 1969, p. 25.
5. K. Marguardt, P. Mehnert, Makromolek. Chem., 175, 3243, 1974.
6. H. Kobayashi, J. Polymer Sci., 34, 369, 1959.

УДК 541(64+15):543.422.27

#### ИЗУЧЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАДИОЛИЗА НЕКОТОРЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ МЕТОДОМ ЭПР

*В. В. Ляшевич, В. В. Коршак, В. В. Родз*

Ранее было показано [1], что при радиолизе ароматических полиэфиров



развиваются гомолитические процессы деструкции и сшивания.

Представляло интерес более подробно определить характер парамагнитных центров (ПМЦ), которые возникают в данных полимерах под действием излучения.

Исследованные полиарилаты были синтезированы методом высокотемпературной поликонденсации в растворе солова [2, 3]. Метастабильные продукты радиолиза изучали на радиоспектрометре РЭ-1301 при температуре жидкого азота после низкотемпературного радиолиза (77° К) с использованием образцов в виде пленок толщиной 50–70 мкм. Кварцевые ампулы с образцами откачивали в высоком вакууме, отпаивали и облучали на установке с радиоактивным изотопом  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы 800 р/сек. Отбеливание облученных образцов осуществляли в интервале длии волн с  $\lambda \geq 650-380$  нм при 77° К, используя ртутную лампу ДРШ-250. Для выделения из светового потока лампы необходимого интервала длии волн применяли стеклянные светофильтры. Изучение характера гибели ПМЦ при разогревании облученных образцов осуществляли в специальном криостате с помощью струи холодного азота, которой задавали необходимую температуру. При заданной температуре выдерживали 5 мин., затем вновь помещали в жидкий азот и снимали спектр ЭПР. Концентрацию ПМЦ рассчитывали по известной методике [4, 5]. В качестве эталона применяли монокристалл  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Запись спектров осуществляли при уровне СВЧ мощностью 0,1 мвт.

Действие излучения приводит к образованию и стабилизации ПМЦ в облученных образцах полимеров (рис. 1, а, г). Концентрация ПМЦ линейно возрастает при облучении до дозы 20 Мрад, а радиационный выход ПМЦ  $G_{\text{ПМЦ}}$  весьма незначителен и составляет 0,08 и 0,19 частиц/100 эв для Д-9 и Ф-2 соответственно. Отбеливание светом с  $\lambda \geq 650$  нм облученных образцов вызывает уменьшение концентрации ПМЦ, изменение форм линий спектра, а также исчезновение фиолетовой окраски, которую имеют образцы после  $\gamma$ -облучения.

По мере уменьшения длины волны падающего света концентрация ПМЦ продолжает незначительно снижаться, а кинетика гибели ПМЦ в ин-



Рис. 1. Спектры ЭПР фото- и термопревращений ПМЦ в образцах полиакрилатов Ф-2 (а, б, в, жс) и Д-9 (г, д, е), облученных до дозы 20 Мрад:  
а, г — исходная доза радиолиза; б, д — последующий фотолиз с  $\lambda \geq 400$  нм; в — спектр фоточувствительных ПМЦ (полученных путем вычитания спектра б из а); жс, е — после фотолиза и последующего разогревания до 273° К

тервале  $\lambda \geq 650 - 380$  нм имеет ступенчатый характер, причем высота «ступеней» уменьшается по мере увеличения энергии фотонов. Окончательная гибель фоточувствительных ПМЦ наблюдается при  $\lambda \geq 400$  нм. Вид спектра ЭПР образцов, обработанных светом с  $\lambda \geq 650$  и 380 нм, отличается незначительно и показан на рис. 1, б, д. Концентрация оставшихся ПМЦ после облучения светом с  $\lambda \geq 400$  нм составляет 16 (Ф-2) и 20% (Д-9). Гибель фотостойких ПМЦ начинается при температурах выше 180 (Д-9) и 220° К (Ф-2) (рис. 2) и сопровождается изменением формы спектров ЭПР. Выше 273° К сигнал от ПМЦ исчезает. Спектры ЭПР ПМЦ в интервале температур 240—273° К для исследованных полиакрилатов отличаются незначительно и показаны на рис. 1, е, жс.

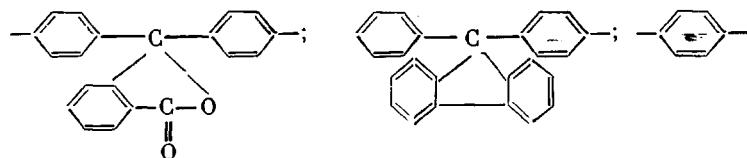
В отличие от образцов, прошедших предварительную обработку светом, суммарная концентрация ПМЦ неотбеленных образцов начинает снижаться сразу после 77° К (рис. 2). Снижение концентрации сопровождается изменением формы сигнала ЭПР и значительной термолюминесценцией образцов. С ростом температуры форма остающихся сигналов приближается к форме сигналов ЭПР фотостойких частиц, особенно при температурах выше 180 (Д-9) и 220° К (Ф-2). Характер изменения спектра ЭПР при

далнейшем разогревании аналогичен изменению сигнала фотостойких ПМЦ. Последнее позволяет считать, что ПМЦ, исчезающие в интервале температур 77–180 (Д-9) и 77–220° К (Ф-2) и гибнущие под действием видимого света, идентичны, хотя возможно, что механизм их гибели различен в случае фотолиза и разогревания. Из рис. 2 видно, что гибель этих частиц при разогревании неотбеленных образцов носит ступенчатый характер. Увеличению скорости гибели ПМЦ при 120 и 160° К соответствуют температурные максимумы на кривых термолюминесценции, что, вероятно, связано с увеличением подвижности отдельных фрагментов полимерных цепей при этих температурах, приводящих к интенсивному разрушению молекулярных ловушек.

Слабое разрешение сверхтонкой структуры (СТС), асимметричность спектра ЭПР, а также характер изменения формы спектров и концентрации ПМЦ при фотолизе и разогревании облученных образцов указывает на стабилизацию нескольких видов ПМЦ. Как следует из полученных данных, часть ПМЦ обладает фоточувствительностью и стабилизируется при температуре ниже 180 (Д-9) и 220° К (Ф-2). Спектр этих частиц показан на рис. 1, в и представляет собой суперпозицию широкой линии со следами СТС и узкого интенсивного синглета шириной 7–10 э с g-фактором 2,0021. Судя по известным литературным данным [6, 7], подобные узкие сигналы, пропадающие под действием видимого света с одновременным исчезновением окраски облученных образцов, связаны с появлением электронов, стабилизованных на молекулярных и межмолекулярных ловушках. Широкая линия может соответствовать или ион-радикалам, или светочувствительным свободным радикалам. Исходя из структуры полимерного звена исследованных полиарилатов, можно предположить, что под действием излучения образуются свободные радикалы следующих

основных типов: R<sup>·</sup> (I), R—O<sup>·</sup> (II), R—C=O<sup>·</sup> (III) и R—C=O (IV),

где R—



В полиарилате Ф-2 радикалы подобных структур, кроме того, могут образоваться за счет разрушения лактонного цикла фталидной группировки. Однако ни один из указанных типов радикалов не поглощает свет в области  $\lambda \geq 650 \text{ нм}$  [8]. Поэтому исчезновение широкой линии при действии света с  $\lambda \geq 650 \text{ нм}$  не может быть связано с процессами рекомбинации свободных радикалов. Наиболее вероятно, что она принадлежит ион-радикалам, которые действительно отличаются невысокой стабильностью [9, 10]. Поскольку в данных системах выход этих частиц достаточно велик, спектры ЭПР нейтральных радикалов не маскируют появление спектров заряженных радикалов. Более высокая интенсивность сигнала ион-радикалов по сравнению со стабилизованными электронами может объясняться или стабилизацией отрицательных ион-радикалов наряду с положительными ПМЦ, или эффектами насыщения [11], которые могли иметь место в условиях нашего эксперимента. Тогда вследствие различия времен релаксации захваченные электроны и ион-радикалы будут иметь различную степень насыщения, а спектры могут отличаться по величине.

Спектры ЭПР частиц, оставшихся после фотолиза, с  $\lambda \geq 400 \text{ нм}$  представляют асимметричную линию общей шириной 50–70 э со следами СТС (рис. 1, б, д) и вследствие устойчивости к действию света и температуры

принадлежат свободным радикалам, радиационный выход которых составляет 0,016 и 0,03 частиц/100 эв для Д-9 и Ф-2 соответственно. Как известно [8], *g*-факторы радикалов типа I—IV отличаются друг от друга, а их спектры ЭПР в твердой фазе обычно имеют вид синглета шириной 8—30 э. Наложение спектров ЭПР этих радикалов приводит к возникновению сложного асимметричного спектра, как это имеет место в нашем случае. Однако сложность изучаемых полимерных систем и недостаточное разрешение спектра затрудняет корректное отнесение спектров к конкретным структурам радикалов I—IV.

Для подтверждения возможности образования свободных радикалов типа I—IV нами был проведен хроматографический анализ газообразных

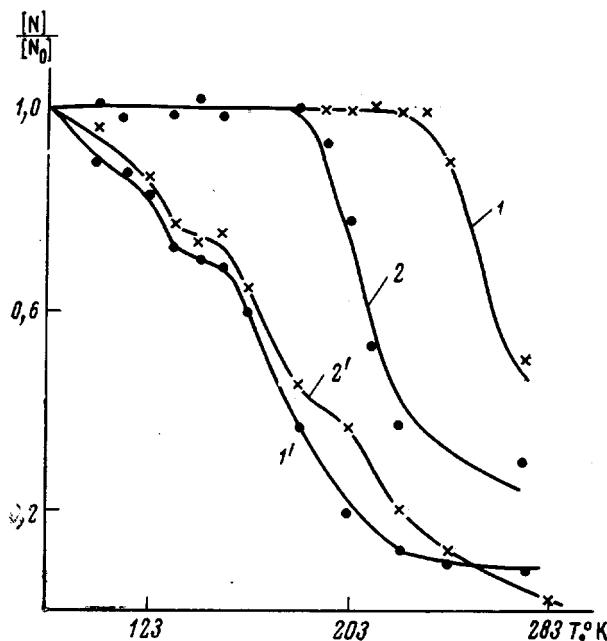


Рис. 2. Изменение относительной концентрации ПМЦ при разогревании образцов полиарилатов Ф-2 (1, 1') и Д-9 (2, 2'), облученных до дозы 20 Мрад после фотолиза с  $\lambda \geq 400$  нм (1, 2) и без фотолиза (1', 2')

продуктов радиолиза. Было обнаружено наличие окиси и двуокиси углерода, а также незначительное количество водорода, что указывает на образование радикалов II—IV, причем радикалы III и IV при разогревании могут диссоциировать с образованием радикала I. Не исключена также возможность рекомбинации радикалов I между собой и с радикалами II—IV. Выделение водорода наряду с другими газами, вероятно, связано с присутствием незначительных количеств радикалов, образовавшихся вследствие отрыва атомов водорода от фенольного кольца и ответственных за процессы спшивания полимеров под действием  $\gamma$ -излучения.

Авторы выражают благодарность Э. Р. Клиншпонту за обсуждение результатов и ценные замечания, сделанные в ходе выполнения работы.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Ляшевич, В. В. Коршак, В. В. Родз, Г. И. Тимофеева, Высокомолек. соец., А18, 1150, 1976.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Авт. свид. 231120, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 35, 86.

3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
4. Ю. Н. Молин, В. М. Чубрикин, Заводск. лаб., 32, 933, 1966.
5. В. К. Милинчук, Э. Р. Клиншпонт, С. Я. Пшежецкий, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 211.
6. Е. Л. Франкевич, Успехи химии, 35, 1161, 1966.
7. A. Ekstron, Rad. Res. Rev., 2, 381, 1970.
8. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
9. В. А. Точин, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 168, 360, 1966.
10. А. Т. Корицкий, А. В. Зубков, Химия высоких энергий, 1, 123, 1967.
11. R. M. Keyser, F. J. Williams, J. Phys. Chem., 73, 1623, 1969.

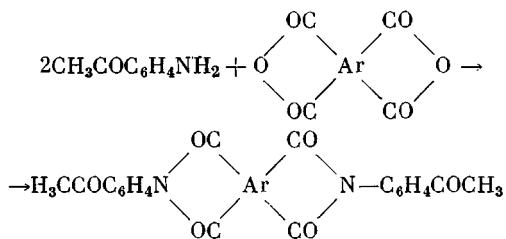
УДК 541.64:547.585

## БИСАЦЕТИЛИМИДЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И СПИШНЫЕ ПОЛИИМИДЫ НА ИХ ОСНОВЕ

**Е. А. Бабенкова, Т. С. Цыганкова, Б. А. Зайцев,  
В. С. Матросова, Г. А. Штрайхман**

Известно, что соединения, содержащие ацетильные группы, используют для получения полимеров различного типа: ферроценсодержащих [1], полифениленов [2, 3], поликетофениленоксидов и полиарилатов, полиарамидов; эти полимеры образуются по реакции полициклотримеризации ацетильных соединений.

Нами получены спищные полиимиды термической поликлоконденсацией в расплаве ряда мономерных бисацетилимидов (БАИ) ароматических тетракарбоновых кислот. БАИ синтезированы одностадийным способом при нагревании в *m*-крезоле *n*-аминоацетоферона и ангидридов ароматических тетракарбоновых кислот в мольном соотношении 2 : 1 с выделением и очисткой конечных продуктов известными приемами [7].



Используемые диангидриды имели следующие температуры плавления: пиromеллитовый – 285–286°; 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновый – 219–222°; 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксидный – 224–226°; двойной тримеллитовый – 212–213°; бис-(3,4-дикарбоксифенилового эфира)резорцина – 164–165°. *n*-Аминоацетоферон имел т. пл. 98–99°.

Характеристики мономерных БАИ даны в табл. 1. Все синтезированные БАИ имеют полосы поглощения 1780, 1720, 1380 и 720 см<sup>-1</sup> (имидный цикл) и 1680 см<sup>-1</sup> (карбонил ацетильной группы).

Полимеры получены при термической поликлоконденсации расплавов мономеров с постепенным повышением температуры до 400° в течение 7–8 час. Переработка в изделия самых высокоплавких БАИ (соединения 1 и 2 в табл. 1) затруднительна вследствие малой жизнеспособности их расплавов. Остальные БАИ можно перерабатывать не только в виде мономеров, но и после предварительной их олигомеризации. Полимеры нерастворимы и неплавки. В ИК-спектрах в основном сохраняются полосы поглощения, наблюдаемые для соответствующих мономеров, за исключением полос ацетильной группы, интенсивность которых резко понижается по мере отверждения БАИ и становится незначительной в отверженном продукте (рис. 1).