

При анализе ИК-спектров (рис. 7) было показано, что контуры полос поглощения карбоксильных групп аддукта 1720 и 1780 cm^{-1} после обработки его щелочью претерпевают значительные изменения.

Указанный факт можно объяснить тем, что в процессе щелочного воздействия происходит изменение положения карбоксильных групп относительно друг друга. Это может быть достигнуто лишь в случае конформационного перехода аддукта в форму уплощенного кресла, которое обладает меньшим пицкеровским напряжением, в результате чего карбоксильные группы из *цикло*-положения переходят в *транс*- относительно плоскости кольца аддукта.

Ленинградский институт
текстильной и легкой
промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
19 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Урбан, Диссертация, 1970.
2. А. В. Безпрозванных, Диссертация, 1971.
3. J. P. Roht, P. Rempp, J. Parrod, J. Polymer Sci., A1, 1347, 1963.
4. В. Н. Никитин, Диссертация, 1966.
5. C. Ling, F. G. Plarson, J. Polymer Sci., 35, 303, 1959.
6. Г. К. Садовская, Н. А. Словохотова, Л. А. Васильев, В. А. Каргин, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966.
7. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.

УДК 541(64+13):547.39

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА КАТОДА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИНИЦИРОВАНИЯ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Шаповал Г. С., Липатова Т. Э., Шевчук Е. С.

Возможность электрохимического инициирования анионной полимеризации метилметакрилата (ММА) установлена рядом авторов [1—3], которые, как правило, указывают лишь величину силы тока электролиза, не называя рабочего интервала потенциалов $\Delta\Phi_p$, соответствующих реакции образования активных центров. Вместе с тем даже небольшие отклонения потенциала от $\Delta\Phi_p$, определенного по поляризационным кривым, приводят к побочным реакциям, которые препятствуют электрохимическому инициированию полимеризации.

Так, мы обнаружили, что в процессе электролиза системы MMA (0,1 моль/л) — ДМФ — N(C₄H₉)₄I (0,1 моль/л) в интервале потенциалов $-1,8$ — $-2,5$ в (соответствующий этому интервалу плотностей тока 2,5 — 10 ма/см²) в катодном пространстве Н-образной ячейки (при условии разделения катодного и анодного отсеков тщательно герметизированной ячейки, продувки раствора в течение 30 мин. очищенным и осушеным аргоном, а также тщательной очистки и осушки всех исходных веществ) образуется ПММА, по-видимому, по анионному механизму. Анионный механизм процесса подтверждается отсутствием влияния на процесс электрохимического инициирования ингибиторов радикальной полимеризации и тем, что полимеризация указанной системы без электролиза не происходит даже при нагревании.

Проведение электролиза при $\varphi < -1,8 \text{ в}$ не приводит к образованию полимера, а при $\varphi \geq -2,5 \text{ в}$ вызывает выделение на поверхности катода пузырьков газа, появление которого не наблюдается в процессе электролиза раствора электролита в ДМФ при тех же потенциалах.

Методом газовой хроматографии установлено, что выделяющийся в процессе электролиза ММА газ состоит в основном из приблизительно равных частей метана и двуокиси углерода. Это позволяет предположить, что если в интервале потенциалов $-1,8 \text{ -- } -2,5 \text{ в}$ одноэлектронное восстановление ММА в ДМФ приводит к образованию инициирующих полимеризацию анион-радикалов [1, 4], то при $\varphi \geq -2,5 \text{ в}$ происходит изменение механизма восстановления на двухэлектронный, что вызывает разрушение молекулы ММА, в отличие от двухэлектронного восстановления этого мономера в протогенной среде (с потреблением двух протонов), приводящего к насыщению двойной связи [5, 6].

Институт органической химии
АН УССР

Поступила в редакцию
19 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. B. L. Funt, S. N. Bhadani, J. Polymer. Sci., A3, 4191, 1965.
2. J. W. Breitenbach, C. Srna, O. F. Olaj, Makromolek. Chem., 42, 171, 1961.
3. B. L. Funt, Macromolec. Rev., 1, 35, 1966.
4. Г. С. Шаповал, А. В. Городыский, Успехи химии, 42, 854, 1973.
5. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, «Химия», 1968, стр. 64.
6. Г. С. Шаповал, В. И. Шаповал, Укр. химич. ж., 31, 1080, 1965.

УДК 541(148+64+515)

О МЕХАНИЗМЕ СВЕТОСТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ СТАБИЛЬНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В КАУЧУКАХ

*Иванов В. Б., Буркова С. Г., Морозов Ю. Л.,
Шляпинтох В. Я.*

Стабильные нитроксильные радикалы (НР) — производные 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила — являются эффективными термо- и светостабилизаторами полимеров [1]. Известно, что действие НР как термостабилизаторов связано с тем, что они реагируют в полимерах с алкильными радикалами [2, 3], причем окисление полимера начинается после расходования НР [3]. При термоокислении НР может обрывать несколько цепей, т. е. возможна регенерация НР при взаимодействии продукта превращения НР с перекисными радикалами [4]. При фотоокислении полимеров кроме химического механизма действия НР в принципе возможно также действие по механизмам тушения возбужденных состояний и экранирования. Так как НР слабо поглощает свет в области $\lambda > 300 \text{ нм}$ ($\epsilon < 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$), то в образцах небольшой толщины ($l < 10^{-2} \text{ см}$) экранирующее действие НР при обычных концентрациях ($c < 10^{-4} \text{ моль/л}$) можно не учитывать. НР могут тушить возбужденные состояния ароматических соединений в растворах с константами скорости, близкими к диффузионным [5]. Однако неясно, какова роль этого процесса в полимерах и можно ли вообще стабилизировать полимер таким образом, так как НР в возбужденном состоянии может реагировать с полимерами, отрывая атом водорода [6].