

вание и образование внутримолекулярной структуры. В сополимерах с МА-22 боковые цепи с концевыми мезогенными группами чередуются с более протяженными боковыми цепями повышенной жесткости МА-22. В этих условиях произвольная ориентация холестериновых групп становится маловероятной. При этом увеличение их числа внутри макромолекулярного клубка должно приводить к образованию упорядоченной структуры как более стабильной в термодинамическом смысле. При определенном соотношении сомономеров в сополимерах процесс взаимного подстраивания мезогенных групп становится неизбежным, что обусловлено наличием жестких боковых цепей МА-22. В данном случае явление взаимной ориентации боковых цепей, связанное с их жесткостью, имеет место на внутримолекулярном уровне.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

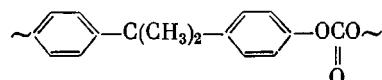
1. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., А14, 2106, 1972.
2. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, В. М. Моисеенко, Н. А. Платэ. Высокомолек. соед., В13, 229, 1976.
3. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., В19, 552, 1977.
4. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., А20, 1380, 1978.
5. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А11, 132, 1969.
6. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А20, 81, 1978.
7. В. Д. Паутов, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1978.

УДК 541.64 : 546.21

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КИСЛОРОДА С РАДИКАЛАМИ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНИЛЬНОГО ТИПА В ПОЛИКАРБОНАТЕ

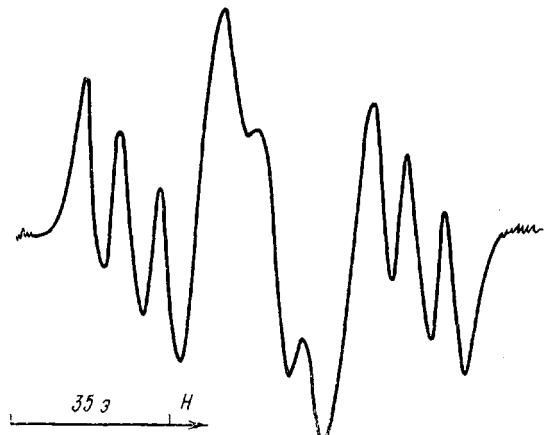
Рогинский В. А., Миллер В. Б.

При действии газового разряда (катушка Тесла, 5 тор N₂) на порошок поликарбоната (ПК)



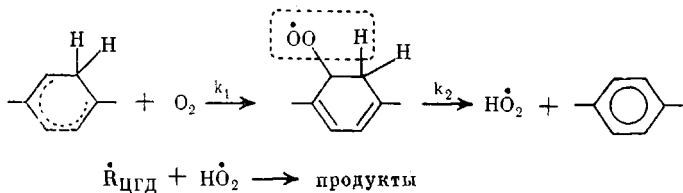
в течение нескольких секунд при 298°К наблюдается сигнал ЭПР, представляющий собой в основном триплет ($45,5 \pm 1,5$ э) триплетов ($11,5 \pm 1,0$ э), на центральную компоненту которого накладывается одиночная линия (рисунок). Многокомпонентный спектр принадлежит радикалам циклогексадиенильного типа R_{цгд} [1]. R_{цгд} устойчивы в атмосфере N₂ при 298°К, но их концентрация быстро падает до нуля при напуске O₂, причем сигнал перекисных радикалов (RO₂) в этих условиях не наблюдается. Спектр ЭПР RO₂ появляется при напуске O₂ на ПК, содержащий R_{цгд}, при ~150°К, однако RO₂ быстро погибают в результате прогрева до 298°К. Таким образом, R_{цгд} присоединяют O₂, но соответствующие перекисные радикалы нестабильны при комнатной температуре.

Поскольку в ПК отсутствуют слабые связи C—H, крайне низкая стабильность RO_2 не может быть связана с миграцией свободной валентности в результате реакций: $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{ROOH}$; $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$ и т. д. Быструю гибель $\text{R}_{\text{цгд}}$ в атмосфере O_2 можно понять при помощи механизма, подоб-



Спектр ЭПР поликарбоната

ного тому, который привлекался авторами работы [2] для объяснения состава продуктов окисления циклогексадиенов



Диссоциация перекисных радикалов указанного строения термодинамически выгодна [2]. Быстрая гибель макрорадикалов $\dot{R}_{\text{ЦГД}}$ обусловлена в конечном счете образованием легких радикалов $\dot{H}\dot{O}_2$, которые, легко диффундируя в полимерной матрице, обеспечивают высокую скорость перемещения свободной валентности. Этот механизм предсказывает гибель $\dot{R}_{\text{ЦГД}}$ по закону первого порядка с эффективной константой скорости $2k_1[\dot{O}_2]$. При малых давлениях O_2 кинетика гибели $\dot{R}_{\text{ЦГД}}$ действительно описывается уравнением первого порядка по радикалу, при $P_{O_2}=0,3 \text{ тор}$ константа скорости равна $\sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ (298°К). Поскольку сигнал ЭПР $\dot{R}\dot{O}_2$ в этих условиях не наблюдается, можно считать, что $k_2 \gg 3 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Кинетический анализ, проведенный при помощи выражений из работы [3], показывает, что рассматриваемый процесс не контролируется макродиффузией O_2 .

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
 2. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 45, 785, 1967.
 3. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 6, 522, 1965.