

Подводя итоги, можно сказать, что расширение ММР при постоянном значении \bar{M}_w отразится на температуре плавления и степени кристалличности ПДМС лишь в том случае, если оно происходит за счет добавок низкомолекулярных, некристаллизующихся в складчатой модификации фракций. При этом происходит незначительное (на 4–6°, но не более чем на 8°) понижение $T_{\text{пл}}$ и существенное уменьшение χ . С увеличением \bar{M}_w описанные эффекты уменьшаются и практически исчезают при $\bar{M}_w \approx 30\,000$.

Поступила в редакцию
3 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. K. A. Andrianov, G. L. Slonimsky, A. A. Zhdanov, Y. Yu. Levin, Yu. K. Godovsky, V. A. Mockalenko, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1, 1972.
2. В. Ю. Левин, К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Е. А. Любавская, Высокомолек. соед., Б17, 244, 1975.
3. T. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3071, 1967.
4. И. И. Скороходов, С. Ф. Чистов, З. В. Шуралева, Поведение жидкостей марок ПМС при низких температурах, Деп. НИИТЭХим, Черкассы, № 909/76, 1978.
5. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1965, стр. 43,

УДК 541(64+14):532.77

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОЛЕЙ БИСДИАЗОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Фомин Г. В., Шабарчина М. М., Александри Р. З.,
Мордвинцев П. И., Тугов И. И., Лиогонъкий Б. И.*

Известно [1, 2], что бисдиазосоединения (БДС) в водных растворах, содержащих ионы одновалентной меди в качестве восстановителя, разлагаются с отщеплением молекулярного азота и образованием арильных радикалов, последовательная рекомбинация которых приводит к образованию полиариленов.

В настоящей работе для инициирования полимеризации БДС мы использовали реакции их фотовосстановления. Фотополимеризация БДС представляет интерес в связи с возможностью создания светочувствительных композиций на их основе. Кроме того, полимеры, образующиеся в фотопреакции, не содержат ионы Cu^{2+} , присутствующие в качестве неотделяющейся примеси при синтезе по методу [1]. Диазосоединения при освещении их в водных растворах распадаются по гетеролитическому механизму, давая продукты замещения (фенолы и др.) [3]. Поэтому освещение БДС в водных растворах не должно приводить к образованию полимеров. Фотохимическую полимеризацию БДС можно осуществить, инициируя их фоторазложение по радикальному механизму. Возможны два способа такого инициирования. Первый будет заключаться во введении в раствор доноров электрона, способных восстанавливать БДС в фотохимической (но не темновой) реакции. Второй предполагает химическую сенсибилизацию разложения БДС с образованием донора электрона (восстановленного сенсибилизатора) в фотохимической реакции с последующим темновым переносом электрона от него на БДС. В настоящей работе мы исследовали сенсибилизированную полимеризацию БДС, а также их фотополимеризацию в присутствии некоторых анионов. Были исследованы следующие бисдиазосоединения: хлорид и борфторид бисдиазония-4,4'-дифенила (I); хлориды бисдиазония-4,4'-дифенил-2,2'-дисульфокислоты (II) и -3,3'-дикарбоновой кислоты (III); хлориды бисдиазония 4,4'-дифенилового эфира (IV) и 4,4'-дитиодифенила (V). В качестве сенсибилизаторов

Таблица 1
Сенсибилизированная фотополимеризация БДС

Опыт, №	Система	Условия проведения опыта	Выход полимера, %	Интенсивность сигнала ЭПР, отн.ед
1	БДС	Освещение 2 часа	1,15	11,8
2	»	pH 10; освещение 2 часа	9,5	3,8
3	»	pH 10; освещение 2 часа через фильтр ЖС-11	3,0	4,6
4	БДС+АС	То же	30	2,3
5	БДС+АС ⁺	pH 12	32	0,41
6	БДС+АС	Вода: этапол, 10 : 1, освещение 2 часа через фильтр ЖС-11	4	1,2
7	»	Вода: трет. бутанол, 10 : 1; освещение 2 часа, ЖС-11	4,5	1,5
8	БДС+ДХФИФ+NaNO ₂	Освещение через ЖС-17; 1 час	20	2,7
9	БДС+МГ+NaNO ₂	То же	34	3,1
10	БДС+Cu ⁺	Без освещения	60	1,0

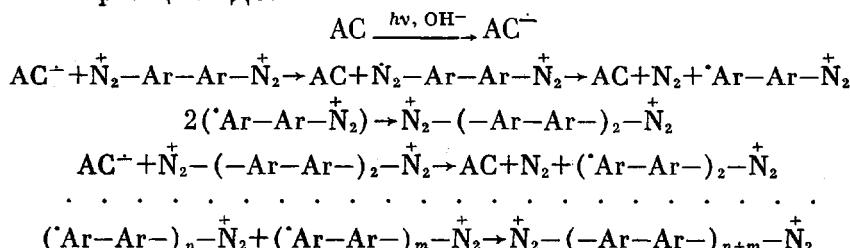
* Сигнал ЭПР полимера, полученного восстановлением БДС ионами одновалентной меди, принят за единицу.

применили антрахинон-2-сульфонат (АС) и красители — метиленовый голубой (МГ) и дихлорфенолиндофенол (ДХФ). Основные эксперименты по выяснению механизма реакции проведены для АС и I. Показано [4], что АС являются эффективными сенсибилизаторами реакций восстановления электронных акцепторов различной химической природы, в том числе и диазосоединений [5]. Донорами электрона в водных растворах являются ионы гидроксила [6].

При освещении (лампа ДРШ-1000) растворов БДС в присутствии АС мы наблюдали образование выпадающих в осадок полимерных продуктов. Реакцию проводили при pH < 10, поскольку при более высоких значениях pH происходило заметное темновое разложение БДС. Осадок полимера промывали по методике [1], сушили и взвешивали. Об эффективности реакции судили по выходу полимера. Полимеры, образующиеся при фотосенсибилизированной полимеризации БДС, обладают свойствами, аналогичными полиазофениленам, полученным при темновом восстановлении БДС ионами Cu⁺ [1]. Они нерастворимы в большинстве органических растворителей, характеризуются значительным сигналом ЭПР, интенсивным поглощением во всей области видимого спектра, термостойкими. Например, полимер, полученный из I, устойчив до 450°.

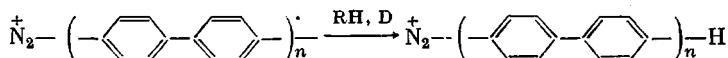
В табл. 1 суммированы данные опытов по исследованию механизма сенсибилизированной полимеризации БДС. Как видно из таблицы (опыт 4), значительный выход полимера наблюдается при освещении системы светом с λ > 400 нм (в этом случае основная часть света поглощается АС). Полимер образуется и в темновой реакции, в которой предварительно полученные в фотопереакции анион-радикалы АС⁺ смешивали в отсутствие воздуха с раствором I (опыт 5).

Можно сформулировать следующий механизм фотосенсибилизированной полимеризации БДС:

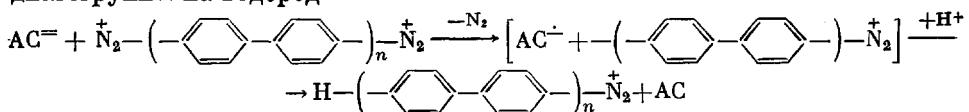


В первичной фотохимической реакции происходит восстановление сенсибилизатора с образованием анион-радикалов $\text{AC}^{\cdot-}$, которые в последующей темновой реакции восстанавливают либо исходные диазосоединения, либо диазогруппировку растущей полимерной цепи. Рекомбинация арильных радикалов, образующихся при отщеплении молекулы N_2 , приводит к росту полимерной цепи. Сенсибилизацию по физическому механизму с переносом энергии от АС на БДС следует исключить, поскольку в этом случае должен происходить гетеролитический распад БДС, не приводящий к образованию полимеров. Возможна также рекомбинация при участии первичных радикалов из БДС, в которых еще не прошла реакция распада с выделением молекулярного азота: $\text{N}_2^{\cdot-}(-\text{Ar}-\text{Ar}-)_k-\text{N}_2^{\cdot-} + (\text{Ar}-\text{Ar}-)_n-\text{N}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{N}_2^{\cdot-}(-\text{Ar}-\text{Ar}-)_k-\text{N}=\text{N}-(-\text{Ar}-\text{Ar}-)_n-\text{N}_2^{\cdot-}$. Это определяет включение в полимер небольшого количества азогрупп. Можно заметить, что полимер, образующийся в фотополимеризации, содержит существенно меньше азота, чем полимер, полученный по методу [1]. Объяснение этому следует искать, по-видимому, в различных скоростях инициирования рассмотренных фото- и темновой реакций.

Обрыв цепи полимеризации связан, по всей вероятности, с взаимодействием арильных радикалов с донорами атома водорода RH или электрона D, которые могут присутствовать или образовываться в реакционной смеси



Если проводить реакцию в присутствии таких доноров водорода, как спирты (опыты 6, 7, табл. 1), то выход полимерных продуктов значительно падает. Аналогичные результаты получены при введении в систему алифатических аминов, сахарозы, аскорбиновой кислоты. Можно думать, что и сами анион-радикалы сенсибилизатора $\text{AC}^{\cdot-}$ участвуют в реакциях обрыва цепи, взаимодействуя с арильными радикалами. Так, если в качестве восстановителя использовать двухэлектронный донор — анион антрагидрохинон-2-сульфоната AC^{2-} , то образование полимера не наблюдается, хотя разложение БДС протекает с высокими скоростями. В этом случае происходит, по всей вероятности, двухэлектронное восстановление БДС с промежуточным образованием $\text{AC}^{\cdot-}$ и арильного радикала, и их последующей реакцией в «клетке», в результате чего получаются продукты замещения диазогруппы на водород



Из этих данных вытекает, в частности, что для темнового инициирования полимеризации БДС следует использовать одноэлектронные доноры, а для сенсибилизированной полимеризации применять соединения, которые в фотохимической реакции принимают один электрон с образованием относительно долгоживущего также одноэлектронного донора.

Кроме рассмотренных процессов имеет место, по-видимому, присоединение арильных радикалов к фенильным кольцам исходных диазосоединений и полимерной цепи, что определяет в конечном итоге образование «спивок» между линейными полимерными цепями. В пользу образования «спитых» структур свидетельствует чрезвычайно низкая растворимость и высокий парамагнетизм образующихся полимеров.

Существенным недостатком композиций на основе БДС и АС является их малая светочувствительность в видимой области спектра. Поэтому были исследованы сенсибилизаторы, обладающие интенсивным поглощением именно в видимой области, МГ и дихлорфенолиндофенол (ДХФ). Было обнаружено (опыты 8 и 9, табл. 1), что в присутствии этих соединений наблюдается полимеризация БДС при освещении светом с $\lambda > 500 \text{ нм}$.

Таблица 2

Фотополимеризация БДС в присутствии анионов-доноров электрона

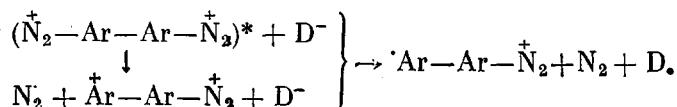
Система	Условия опыта	Выход полимера, %
БДС+АС	pH 10; освещение 2 часа через фильтр ЖС-11	30,0
БДС+NaCl	Освещение полным светом 2 часа	3,4
БДС+KBF ₄	То же	7,0
БДС+Na ₂ SO ₄	»	6,2
БДС+NaClO ₄	»	6,3
БДС+Na ₂ C ₂ O ₄	»	58
БДС+NaCH ₃ COO	»	76,0
БДС+KI	Освещение полным светом 1 час	84,0
БДС+K ₄ Fe(CN) ₆	Освещение полным светом 30 мин.	21,0
То же	Без освещения 12 час.	26,0

(фильтр ЖС-17), который сами БДС не поглощают. В отличие от опытов с антрахиноном приемлемые скорости полимеризации достигались при введении в систему анионов-доноров электрона (NO_2^- , CH_3COO^- , HCO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

Для расширения диапазона активного света мы исследовали также полимеризацию БДС при фотообуждении их в собственной полосе поглощения (280–350 нм) в присутствии различных анионов. Соответствующие данные приведены в табл. 2. В растворах, содержащих анионы, не обладающие заметными электронодонорными свойствами, полимеризация БДС протекает в незначительной степени (выход полимеров 3–7%). В этом случае происходит в основном гетеролитический распад БДС.

В растворах, содержащих I^- , CH_3COO^- , HCO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, наблюдается высокий выход полимеров — от 20 до 85%. Наибольший выход был получен в растворах KI и NaCH₃COO, причем в растворах KI скорость полимеризации была выше. Высокую скорость реакции наблюдали и для ферроцианида калия. В этом случае выход полимера невелик (~20%), но реакция полностью заканчивалась за 30 мин. И для I^- , и для $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ — реакция осложнялась протеканием темновых процессов.

Можно предположить два пути свободнорадикального фоторазложения БДС в растворах солей. Первый — взаимодействие аниона-донора электрона D⁻ непосредственно с возбужденным состоянием БДС, второй — предполагает обычный гетеролитический распад возбужденного БДС с последующим переносом электрона от донора на карбокатион



Выбор между этими двумя возможными механизмами требует специальных экспериментов.

Для подтверждения радикального механизма распада БДС в сенсибилизованных реакциях и в фотопреакциях с анионами мы применили рассмотренные выше системы для инициирования полимеризации виниловых мономеров. Данные соответствующих опытов приведены в табл. 3. В качестве мономера использовали N,N'-метилен-бис-акриламид (МБАА).

Как видно из табл. 3, обе системы при освещении действительно инициируют полимеризацию МБАА. В системе БДС + сенсибилизатор полимеризация МБАА протекает очень эффективно. Выход полимера для трех исследованных БДС близок к количественному. Менее эффективно проходит реакция при фоторазложении БДС в растворе CH_3COONa . При использовании вместо БДС диазосоединения с одной функциональной группой (катиона *n*-метоксифенилдиазония) выход полимера существенно падает. При полимеризации в присутствии БДС полимер окрашен, в отсутствие его

Таблица 3
Фотосенсибилизированная сополимеризация БДС и МБАА

Опыт, №	Система	Условия опыта	Выход полимера, %
1	AC+I+МБАА+CH ₃ COONa	Освещение полным светом лампы ДРШ-1000 30 мин.	90
2	AC+II+МБАА+CH ₃ COONa	То же	90
3	AC+III+МБАА+CH ₃ COONa	»	95
4	AC+МБАА+CH ₃ COONa	»	12
5	I+МБАА+CH ₃ COONa	»	40
6	AC+III+МБАА+CH ₃ COONa	H ₂ O : C ₂ H ₅ OH, 20 : 1	50
7	AC+III+МБАА+CH ₃ COONa	H ₂ O : C ₂ H ₅ OH, 1 : 1	0
8	МГ+III+МБАА+CH ₃ COONa	Освещение через фильтр ЖС-17 ($\lambda > 500$ нм) 30 мин.	95
9	МГ+ДС *+МБАА+ +CH ₃ COONa	То же	15

* ДС — борфорид *n*-метоксифенил-диазония.

(опыт 4, табл. 3) образуется белый кристаллический полимер. В первом случае образцы характеризуются заметным сигналом ЭПР, во втором случае сигнала нет. По-видимому, в присутствии БДС образуется полимер, содержащий участки полисопряжения — полифениленовые группировки.

Инициированная полимеризация МБАА эффективно протекает в водных растворах. При введении в систему доноров атома водорода, например спиртов, реакция подавляется. Так, в 5%-ном растворе этанола выход полимера уменьшается в 2 раза, в 50%-ном растворе фотополимеризация полностью ингибируется.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
2. Б. И. Лиогонький, Л. С. Любченко, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 1944, 1960.
3. М. С. Динабург, Светочувствительные диазосоединения и их применение, «Химия», 1964.
4. Г. В. Фомин, А. В. Косяк, Докл. АН СССР, 228, 145, 1976.
5. А. А. Матнишан, Г. В. Фомин, Э. В. Прут, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 44, 1308, 1971.
6. С. И. Шолина, Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Ж. физ. химии, 43, 800, 1969.

УДК 541.64:539.199

О КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДАХ В РАСТВОРАХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П.,
Шибаев В. П.*

Исследование диэлектрической поляризации растворов гребнеобразных полимеров акрилового ряда (ПА) установило наличие в этих системах конформационных переходов на молекулярном уровне [1, 2]. Показано, что конформационные переходы наблюдаются в определенном интервале температур выше температуры гелеобразования. В связи с этим представляется важным установление общности этого явления для гребнеобразных полимеров различной химической структуры.