

установленный факт различия в скорости кристаллизации образцов, содержащих сажи ПМ-100 и ДГ-100. Последняя повышает скорость кристаллизации ПЭТФ и, следовательно, является более активным зародышеобразователем, чем ПМ-100. Печные сажи, вероятно, тормозят процесс кристаллизации в объеме, что предполагалось ранее при объяснении экспериментальных результатов, представленных в табл. 1.

Полученные нами результаты по кинетике кристаллизации ПЭТФ находятся в хорошем согласии с литературными данными [10, 11]. Несколько более высокие скорости кристаллизации исследуемых образцов по сравнению с литературными данными [12], по-видимому, связаны с разной предориентацией образцов ПЭТФ в виде свежесформованных волокон.

Высший химико-технологический институт, София

Поступила в редакцию

Московский текстильный институт

#### ЛИТЕРАТУРА

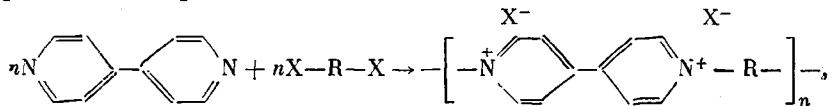
1. Т. И. Соголова, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 232.
2. Ю. П. Барский, Труды НИИ стройкерамики, 3, 143, 1953.
3. Э. Кальве, А. Праг, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 477.
4. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
5. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
6. Х. Д. Бечев, Ю. П. Барский, С. И. Меерсон, Заводск. лаб., 1975, № 8, 978.
7. Ю. С. Липатов, Л. И. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 200.
8. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. В. Можжухина, Высокомолек. соед., А13, 103, 1971.
9. Л. Т. Фисюк, Э. М. Айзенштейн, Химич. волокна, 1974, № 1, 24.
10. B. Miller, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2343, 1967.
11. W. Przygocki, Przegl. wlok., 23, 138, 1973.
12. F. Rybníkář, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 25, 1529, 1960.

УДК 541(64+14)

### СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИОЛОГЕНОВ

Тимофеева Г. В., Иванов В. Ф., Тверской В. А.,  
Праведников А. Н.

Легкость восстановления солей дипиридилия (виологенов) до катион-радикала обусловливает комплекс разнообразных свойств этих соединений: биологическую активность [1], высокую электропроводность простых ион-радикальных солей 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана [2, 3], электро- и фотохромные свойства [4, 5]. Введение дипиридилиевых фрагментов в полимерную цепь позволяет создать материалы, сочетающие вышеперечисленные свойства с удовлетворительными физико-механическими характеристиками [6]. Одним из наиболее простых методов синтеза этих полимеров является полиреакция Меншуткина, позволяющая легко регулировать строение полимера (ионена), а именно расстояния между атомами азота в цепи полимера, природу заместителей, которые определяются выбором сомономеров



где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ .

Влияние этих факторов рассмотрено в литературе [1, 3], однако остаются неразрешенными вопросы о путях интенсификации процесса синтеза ионенов, увеличении молекулярной массы образующихся полимеров, влия-

нии природы сомономеров на кинетику процесса и свойства полимеров. В настоящей работе изучали влияние некоторых факторов (природы сомономера, температуры, растворителя) на реакцию образования ионеновых полимеров на основе 4,4'-дипиридила и их фотохромные свойства.

4,4'-Дипиридил марки ч. перекристаллизовывали из горячей воды, после чего сушили в вакууме. Полноту удаления кристаллизационной воды контролировали по температуре плавления. *n*-Ксилилендибромид марки ч. перекристаллизовывали из горячего хлороформа. Остатки растворителя удаляли вакуумированием. Растворители и дигалогенпроизводные очищали по общепринятым методикам.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. По окончании процесса полимеры осаждали ацетоном или эфиром, освобождали от непрореагировавших мономеров и растворителя. Вискозиметрические измерения проводили в 0,4 M водном растворе КBr.

На примере взаимодействия 4,4'-дипиридила с 1,5-дигалогентаном проведено изучение влияния полярности растворителя на константу скорости и молекулярную массу образующегося поливиологена (таблица, рис. 1). Видно, что скорость процесса симбатно возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости среды, что характерно для реакции Меншуткина. Наибольшую характеристическую вязкость имеет полимер, синтезированный в ДМФ, однако изучение кинетики реакции затруднено, так как после 50–60%-ной конверсии полимер выпадает в осадок. Наиболее удобным растворителем для изучения кинетики полимеризации является метанол: полимер остается в растворе в течение всего процесса, легко отделяется от растворителя по окончании полимеризации. Однако, как видно из таблицы, скорость процесса в метаноле значительно ниже, чем в ДМФ.

Изучение зависимости скорости образования ионена в метаноле от времени при температуре 50° в диапазоне концентрации мономеров от 0,3 до 1,2 моль/л показало, что на начальных стадиях реакция подчиняется уравнению второго порядка ( $k=1,2 \cdot 10^{-5}$  л/моль·сек). Изменение начальной концентрации мономера не оказывает существенного влияния на значение характеристической вязкости. Было найдено, что отклонение соотношения реагирующих в метаноле веществ от стехиометрии в пределах 92–108 мол. % существенно влияет на характеристическую вязкость полимера, тогда как скорость полимеризации остается практически постоянной.

$$\begin{array}{l} [\text{ДБП}]_0 : [\text{ДП}]_0^* \\ [\eta]_0, \text{ дм}^3/\text{г} \end{array} \quad \begin{array}{cccccc} 0,92 & 0,96 & 1,00 & 1,04 & 1,08 \\ 0,032 & 0,041 & 0,043 & 0,037 & 0,024 \end{array}$$

С целью получения ионенов с более гибкой цепью в качестве сомономеров вместе с 4,4'-дипиридилом были использованы 1,10-дигалогендекан и

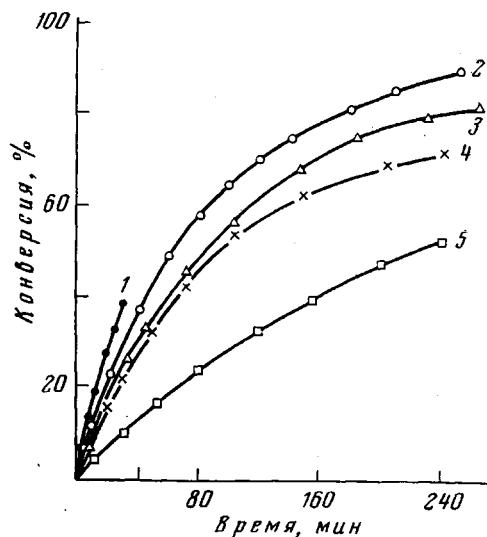


Рис. 1. Зависимость глубины превращения от времени при полимеризации 4,4'-дипиридила с 1,5-дигалогентаном

Концентрация каждого мономера по 0,7 моль/л, температура 70°. Растворители: 1 – DMCO; 2 – DMSO; H<sub>2</sub>O (70:30 по объему); 3 – смесь DMF:H<sub>2</sub>O (80:20 по объему); 4 – DMF; 5 – CH<sub>3</sub>OH

\* Соотношение 1,5-дигалогентана и 4,4'-дипиридила.

$\beta,\beta'$ -дихлордиэтиловый эфир [4, 5]. Для сравнения представляло интерес получить ионен с жесткой цепочкой. Сомономером в этом случае был взят *n*-ксилилендибромид. Сравнение кинетических данных образования ионенов с различными дигалогенпроизводными показало, что их активность уменьшается в ряду *n*-ксилилендибромид, 1,5-дибромпентан, 1,10-дибромдекан и  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтиловый эфир, обычном для реакции нуклеофиль-

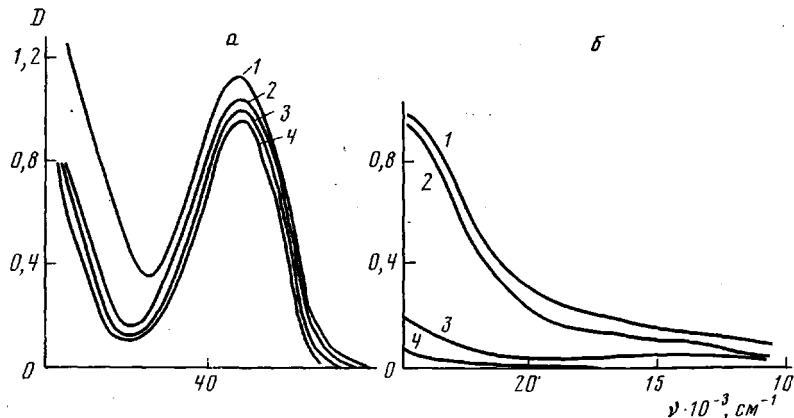


Рис. 2. Электронные спектры поглощения виологенов:

*a* — спектры поглощения в воде: 1 — полипараксилилендициридилий ( $5,1 \cdot 10^{-5} M$ ); 2 — полидекаметиленидициридилий ( $4,4 \cdot 10^{-5} M$ ); 3 — полипентаметиленидициридилий ( $4,3 \cdot 10^{-5} M$ ); 4 — диметиленидициридилий ( $4,0 \cdot 10^{-5} M$ ); *b* — спектры поглощения в видимой области растворов с концентрацией  $2,5 \cdot 10^{-4} M$ : 1 — полидекаметиленивиологен ( $H_2O:C_2H_5OH=1:1$ ); 2 — полипараксилиленвиологен ( $H_2O$ ); 3 — полипентаметиленивиологен ( $H_2O$ ); 4 — метиливиологен ( $H_2O$ ). Во всех случаях противоион  $Cl^-$ , толщина кюветы 1 см.

ного замещения. Все синтезированные ионены хорошо растворимы в полярных протонных растворителях.

В большинстве опытов, которые проводили в условиях вакуума (без доступа воздуха), наблюдалось появление голубой окраски в процессе синтеза ионенов. Электронный спектр окрашенного метанольного раствора

**Влияние полярности растворителя на начальную скорость образования ионена из 4,4'-дипиридила и 1,5-дибромпентана  
(Концентрация каждого мономера 0,7 моль/л, 70°)**

Растворитель	$\epsilon$	Начальная скорость, %/мин	$[\eta]$ , д.л./г
ДМСО	45,00	1,65	—
ДМФ : $H_2O$ (80 : 20 по объему)	46,15	1,15	0,026
ДМФ	37,60	0,83	0,058
Метanol	32,65	0,35	0,043

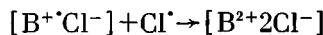
соответствует спектрам, приведенным в литературе [7] для катион-радикала дипиридилиевых солей. Расчетная концентрация катион-радикала составляет 0,01 % от взятого количества мономера.

Способность солей 4,4'-дипиридилия в присутствии сильных восстановителей легко превращаться в форму катион-радикалов хорошо известна [3]. В нашем случае никаких дополнительных восстанавливающих соединений не вводили, тем не менее образование катион-радикалов наблюдалось при синтезе в темновых условиях. При этом в роли доноров могли выступать как растворители (например, метanol), так и мономеры (4,4'-дипиридилий, *n*-ксилилендибромид,  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтиловый эфир).

Спектры поглощения синтезированных полимерных виологенов в УФ-области практически не отличаются от спектров поглощения низкомолекулярных виологенов (рис. 2, а). Однако следует отметить, что при высокой концентрации (0,25 моль/л) поглощение полимерных виологенов в длинноволновой части спектра смешено в красную область по сравнению с низкомолекулярными (например, метилвиологеном — рис. 2, б). Поглощение низкомолекулярных и полимерных солей в этой области спектра обусловливает их окраску и связано с образованием комплекса с переносом заряда между ионами противоположного знака, как это имеет место в случае других галоидных солей пиридина [8]. Смещение в красную область границы поглощения полимерных виологенов, свидетельствующее об увеличении степени переноса заряда в невозбужденном состоянии, по-видимому, связано с тем, что средство к электрону у полимерных виологенов несколько выше, чем у мономерных аналогов. О том, что поглощение в длинноволновой области спектра обусловлено существованием комплекса с переносом заряда, свидетельствует и тот факт, что граница поглощения смещается в красную область в ряду  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , т. е. по мере увеличения донорной способности аниона. Подтверждением существования такого комплекса служит также наблюдавшееся нами образование катион-радикалов при освещении в атмосфере гелия светом с  $\lambda > 500 \text{ нм}$  полимерных виологенов в отсутствие каких-либо добавок. Очевидно, это связано с возбуждением и диссоциацией комплекса



где  $\text{B}^{2+}$  — дикатион дициридилия. В темновых условиях окраска постепенно исчезает в ходе обратного процесса.



Так же как и низкомолекулярные соли 4,4'-дициридилия [9, 10], полимерные производные легко восстанавливаются под действием УФ-света в спиртовых растворах и в матрице поливинилового спирта, поли-*N*-винилпирролидона до соответствующих катион-радикалов. В этом случае донором электронов являются либо молекулы спирта, либо спиртовые группы ПВС, либо пирролидоновые циклы поли-*N*-винилпирролидона. На рис. 3 представлено изменение спектров поглощения пленки ПВС, содержащей полипентаметиленвиологен, при освещении в полосе поглощения дикатиона через интерференционный фильтр с максимумом пропускания при  $\lambda = 268 \text{ нм}$ . Видно, что дикатион в ходе освещения расходуется полностью и превращается только в форму катион-радикала, о чем свидетельствует наличие трех изобестнических точек.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова  
Институт электрохимии АН СССР

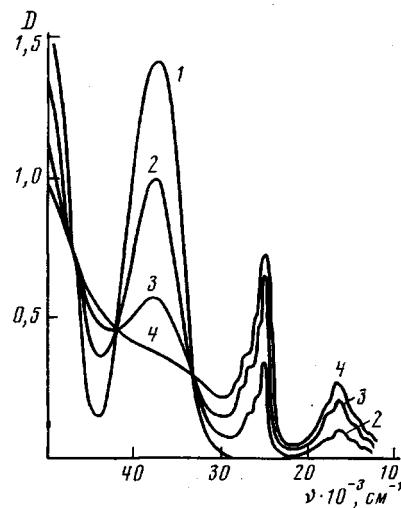


Рис. 3. Изменение спектров поглощения пленки поливинилового спирта, содержащей полипентаметиленвиологен, при действии света  $\lambda = 268 \text{ нм}$ ; 1 — до освещения; 2—4 — в ходе освещения

Поступила в редакцию  
28 XII 1978

## ЛИТЕРАТУРА

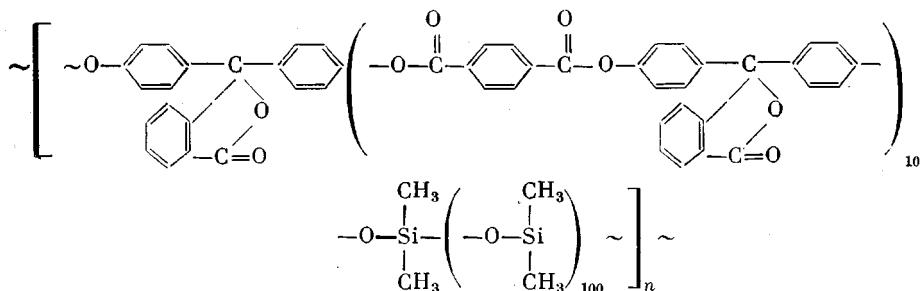
1. Н. Н. Мельников, Е. Г. Новиков, Б. А. Хаскин, Химия и биологическая активность дипиридилов и их производных, «Химия», 1975.
2. A. Factor, G. E. Heinsohn, J. Polymer Sci., B9, 289, 1971.
3. A. Rembaum, V. Hadek, S. P. S. Yen, J. Amer. Chem. Soc., 93, 2532, 1971.
4. T. D. Andrews, G. D. Short, J. T. Northwich, Пат. США 3671250, 1972; Изобретения за рубежом, 1972, вып. 26, стр. 13.
5. J. J. Ponjee, H. T. Van Dam, C. J. Schoot, Пат. США 3912368, 1975; Изобретения за рубежом, 1975, вып. 31, стр. 24.
6. M. S. Simon, P. T. Moore, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1, 1975.
7. В. Ф. Иванов, А. Д. Гришина, Б. И. Шапиро, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1383.
8. В сб. Новые проблемы физической органической химии под ред. И. П. Белецкой, «Мир», 1969, стр. 36.
9. A. S. Hopkins, A. Ledwith, M. F. Stum, Chem. Commun., 1970, 494.
10. N. M. D. Brown, D. J. Cowley, W. J. Murphy, Chem. Commun., 1973, 592.

УДК 541.(64+14)

## ОБ ИЗМЕРЕНИИ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ФОТОДЕСТРУКЦИИ БЛОК-СОПОЛИМЕРА «СИЛАР 10 : 100»

*Сайд-Галиев Э. Е., Никитин Л. Н., Рафикова А. С.*

Ранее в литературе были опубликованы данные по фотодеструкции полисилоксанов [1–5] и полиарилатов [6–8]. В данной работе впервые изучали фотодеструкцию полиарилат-диметилсилоксанового 10 : 100 блок-сополимера полиблочного строения



Измерены квантовые выходы летучих продуктов при фотолизе в твердой фазе.

Синтезированный блок-сополимер \* дважды переосаждали из раствора в хлороформе в метанол и сушили на воздухе, затем в вакууме при 80°. Характеристическая вязкость в хлороформе при 25° 0,5.

Ультратонкие пленки блок-сополимера толщиной 0,6±0,2 мкм наносили на стеклянные пластиинки методом напыления из разбавленного раствора и после сушки помещали в плоские кварцевые ампулы, откачивали до 10<sup>-5</sup> тор и затем облучали светом с длиной волны λ=253,7 нм от лампы БУВ-30П. Интенсивность падающего света  $I_0=0,53 \cdot 10^{16}$  кванг·см<sup>-2</sup>сек<sup>-1</sup>. Измерения интенсивности света вели с помощью железооксалатного актинометра.

Так как объем летучих продуктов при фотолизе составлял всего лишь несколько сотых долей см<sup>3</sup>, для измерения их давления был использован чувствительный датчик [9], связанный с записывающим прибором ДСР-1-01.

При расчетах квантовых выходов фотопроцессов обычно считают интенсивность поглощения света  $I_a=\text{const}$ . Однако в действительности  $I_a$  почти всегда меняется, что связано чаще всего с химическими превращениями исходной структуры, с распадом старых и возникновением новых хромофорных групп. В нашем случае  $I_a$  при облучении также не остава-

\* Авторы выражают благодарность П. М. Валецкому с сотрудниками за синтез образца блок-сополимера.