

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дубина Л. Г., Микульский Г. Ф., Хомутов Л. И., Корчагина Е. П. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, № 6, с. 1406.
2. Гембицкий Л. С., Губенкова Е. Н., Верхогтина Л. Н., Сперанский В. В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 259.
3. Утевский Л. Е., Яновская Н. Б. Хим. волокна, 1966, № 1, с. 15.
4. Калашник А. Г., Волохина А. В., Семенова А. С., Кузнецова Л. К., Папков С. П. Хим. волокна, 1977, № 4, с. 51.
5. Бурдыгина Г. И., Ундеренас А. И., Фридман И. М., Козлов П. В. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 6, с. 1360.
6. Saito S., Okuyama H., Kishimoto H., Fujijama I. Kolloid-Z., 1955, v. 144, № 1, p. 41.
7. Цвик М. В сб.: Химия и технология полимеров, 1966, № 12, с. 69.

Научно-исследовательский институт  
химии при Саратовском  
государственном университете

Поступила в редакцию  
26.X.1981

## ФОТОПЕРЕГРУППИРОВКА ФРИСА В СОПОЛИМЕРАХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ *n*-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА СО СТИРОЛОМ

Байрамов М. Р., Алиев С. М., Гасымова Ш. З.,  
Панова Л. Я., Ахмедова Р. А., Алиева С. Г.

В литературе имеется много данных о фотоперегруппировке полимеров со сложноэфирной группой в главной цепи [1, 2], фотоперегруппировка полимеров со сложноэфирной группой в боковой цепи изучена в меньшей степени [3]. Поэтому нам казалось интересным изучить фотоперегруппировку Фриса сополимеров *n*-изопропенилфениловых эфиров уксусной (ИПФ-ЭУК) и бензойной кислот (ИПФ-ЭБК) и стирола, в которых под действием УФ-лучей образуются гидроксиацетофеноновые (ГАФН) и гидроксибензофеноновые (ГБФН) группы, сообщающие сополимерам повышенную устойчивость к светостарению.

Синтез исходного *n*-изопренилфенола (ИПФ) осуществляли крекингом 4,4'-диксилифенилпропана, образующегося при кислотной конденсации фенола и ацетона [4].

ИПФ-ЭУК и ИПФ-ЭБК были синтезированы по реакции Шоттена – Баумана [5] при взаимодействии ИПФ с хлорангидридами соответствующих кислот.

После очистки ИПФ-ЭУК имел следующие константы: т. кип. 118°/5 тор;  $n_D^{20}$  1,5320;  $d_4^{20}$  1,0514, ИПФ-ЭБК – т. пл. 114°, стирол – т. кип. 25,5°/5 тор,  $n_D^{20}$  1,5462,  $d_4^{20}$  0,906.

Сополимеризацию ИПФ-ЭУК со стиролом проводили в блоке при 120°, а ИПФ-ЭБК со стиролом – при 140° в присутствии перекиси трет-бутила, взятого в количестве 0,2 вес. %. После переосаждения из бензольного раствора в гептан полученные сополимеры ИПФ-ЭУК: стирол (10 : 90 по весу) и ИПФ-ЭБК: стирол (10 : 90) представляли собой белые порошки, растворимые в ароматических углеводородах, хлороформе, диоксане,  $CCl_4$  и нерастворимые в спиртах и гексане.

УФ-спектры сополимеров, взятых в виде пленок до и после облучения через светофильтр (УФС-5), были измерены с помощью спектрофотометра «Specord UV-VIS», а ИК-спектры – с помощью спектрофотометра UR-20 в области 4000–700  $\text{cm}^{-1}$ .

Необходимо отметить, что использование светофильтра УФС-5 исключает возможность термостарения образцов. Пленки толщиной 50–60 мкм готовили методом нанесения 12%-ного раствора сополимера в ксиоле на пластинку NaCl. Более тонкие пленки для исследования УФ-спектров получали нанесением 6%-ного раствора сополимера в хлороформе на кварцевое стекло. Пленки сушили при комнатной температуре в течение 2 сут.

Эластичность и прочность на удар сополимеров ИПФ-ЭУК и ИПФ-ЭБК со стиролом и полистирола определяли в виде пленок до и после облучения на приборах «Шкала ШГ-1» и «Шкала 2-1А» соответственно.

Изменение приведенной вязкости сополимеров после УФ-облучения (облучение проводили в термостатированном кварцевом реакторе при 30°) определяли для каждой пробы, выделенной после осаждения в гептане.

Во всех случаях облучение проводили лампой ПРК-2. Расстояние исследуемых образцов до источника 20 см.

Оптические плотности измеряли методом базисной линии. Внутренним стандартом служила полоса  $1610 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями бензольного кольца. Аналитическими полосами служили полосы поглощения группы  $\text{C}=\text{O}$ , сопряженной с ароматическим кольцом в группировке ГАФН при  $\nu=1650 \text{ см}^{-1}$ , а в группировке ГБФН — при  $\nu=1640 \text{ см}^{-1}$ , и полоса поглощения сложноэфирной группы для ИПФ-ЭУК при  $1770 \text{ см}^{-1}$ , а для ИПФ-ЭБК — при  $1750 \text{ см}^{-1}$ .

Как показали исследования, в процессе облучения сopolимеров ИПФ-ЭУК и ИПФ-ЭБК со стиrolом в УФ-спектрах (рис. 1) наблюдается

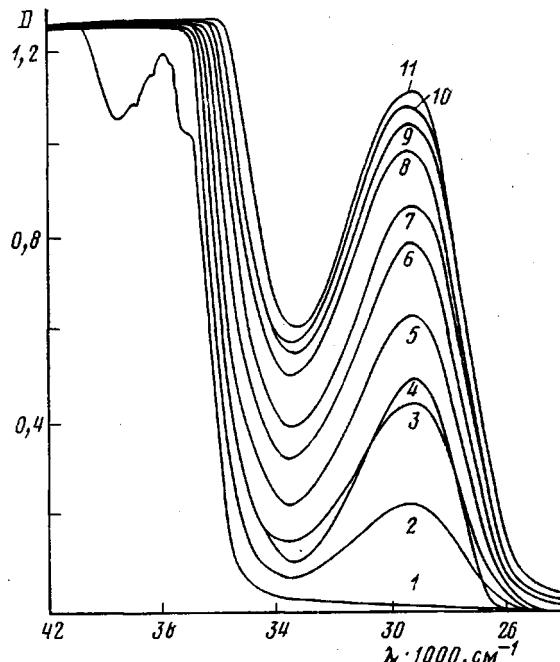


Рис. 1. УФ-спектры пленки сopolимера ИПФ-ЭУК со стиrolом до облучения (1) и после облучения в течение 5 (2), 15 (3) и 30 мин (4), 5–11 — образец № 4, снятый после 2 сут (5), 60 (6), 90 (7), 120 (8), 150 (9), 180 (10) и 210 мин (11)

заметный рост максимума поглощения в области 340–360 нм, а в ИК-спектрах появляются новые полосы поглощения при  $1650$  и  $1640 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие *o*-оксиацетофенону и *o*-оксибензофенону [6]. С увеличением времени облучения количество таких структур возрастает, в то время как концентрация групп  $\text{C}=\text{O}$  сложноэфирной связи ( $1770$  и  $1750 \text{ см}^{-1}$ ) несколько понижается.

Максимум поглощения в УФ-спектрах и появляющиеся характеристические полосы в ИК-спектрах относят в литературе [7, 9] к образованию карбонильной группы, участвующей посредством водородной связи в образовании квазиароматического цикла с бензольным кольцом. Подобные оксикетонные структуры могут возникать в сopolимерах вследствие перегруппировки Фриса, которая, как известно [9], протекает под действием УФ-облучения.

На рис. 2 приведены кривые зависимости оптической плотности полос поглощения карбонильных групп, сопряженных с ароматическим кольцом, от времени облучения. Как видно, с увеличением времени облучения интенсивность полосы поглощения группы  $\text{C}=\text{O}$  возрастает, и наибольшее увеличение интенсивности этой полосы приходится на первые часы облучения.

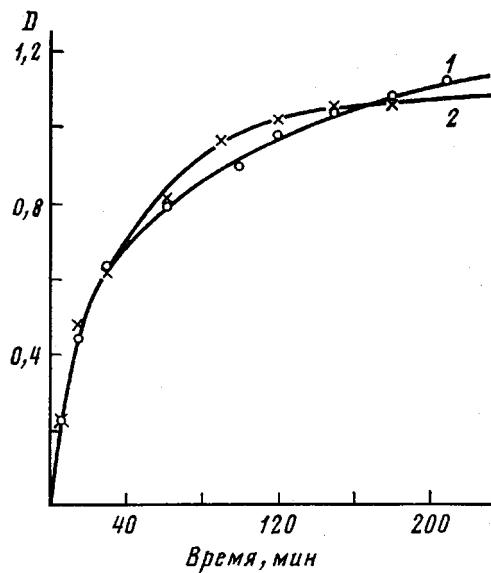


Рис. 2

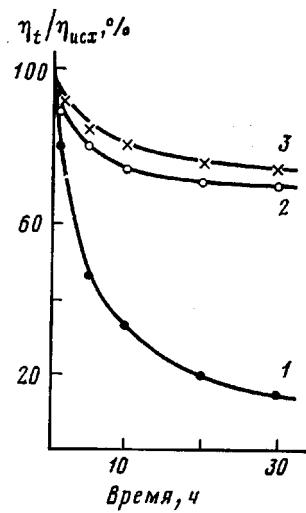


Рис. 4

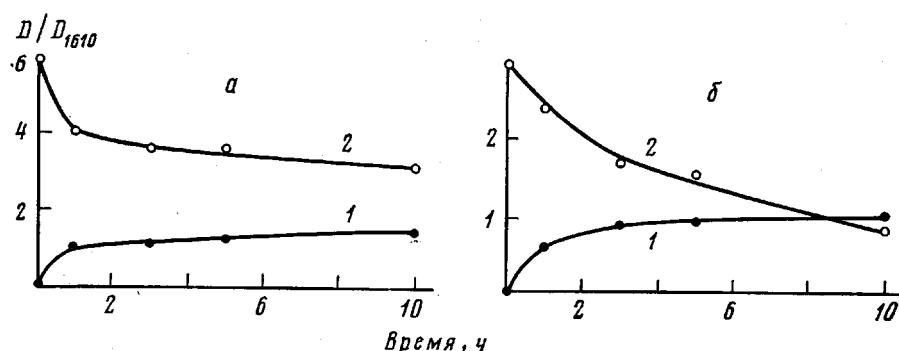


Рис. 3

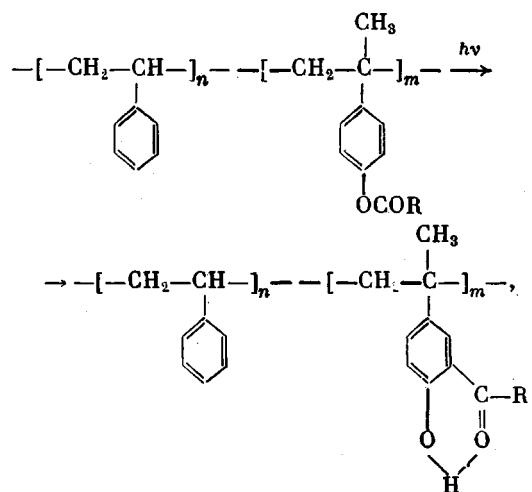
Рис. 2. Зависимость оптической плотности максимума полосы поглощения от времени облучения пленки сополимера ИПФ-ЭУК со стиролом (1) ( $\lambda_{\text{макс}}=342$  нм) и сополимера ИПФ-ЭБК со стиролом (2) ( $\lambda_{\text{макс}}=356$  нм)

Рис. 3. Зависимость отношений оптической плотности карбонильных (сопряженных с ароматическим кольцом) (1) и сложноэфирных групп (2) к оптической плотности фенильной группы  $D/D_{1610}$  от времени облучения: а - сополимер ИПФ-ЭУК со стиролом, б - сополимер ИПФ-ЭБК со стиролом

Рис. 4. Изменение приведенной вязкости в процессе облучения при 30° полистирола (1), сополимера ИПФ-ЭУК со стиролом (2), сополимера ИПФ-ЭБК со стиролом (3)

Зависимость изменения отношений оптических плотностей полос поглощения карбонильной и сложноэфирной группы к оптической плотности полос поглощения фенильной группы  $D/D_{1610}$  от продолжительности УФ-облучения приведена на рис. 3. Как видно, с увеличением времени облучения в сополимерах увеличивается интенсивность полос поглощения 1650 и 1640  $\text{см}^{-1}$  и одновременно понижается интенсивность полос поглощения 1770 и 1750  $\text{см}^{-1}$ .

На основании полученных данных процесс фотоперегруппировки Фриса, протекающий при облучении сополимеров, можно представить следующим образом:



где  $R = -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5$ .

Фотоперегруппировка Фриса сополимеров должна привести к повышению светостойкости сополимеров за счет наличия в макроцепи остатков *o*-оксиацетофенона и *o*-оксибензофенона (известно, что подобного рода структуры являются светостабилизаторами [10]).

Для исследования светостабильности сополимеров проведено УФ-облучение 1%-ных растворов сополимеров в бензоле. Как видно из рис. 4, приведенная вязкость ПС за 30 ч уменьшается на 85%, в то время как приведенные вязкости сополимеров ИПФ-ЭУК и ИПФ-ЭБК уменьшаются соответственно на 29 и 25%. Надо отметить, что уменьшение вязкости сополимеров в основном наблюдается в начале облучения, затем скорость процесса фотодеструкции заметно уменьшается. Это явление можно объяснить самостабилизацией сополимеров в результате происходящих в них структурных изменений за счет фотоперегруппировки Фриса.

Исследование светостойкости сополимеров в виде покрытий под действием УФ-лучей показало, что эластичность и прочность на удар сополимеров (до облучения они составляли 1 мм и 50 кг/см соответственно) за 350 ч облучения мало изменились, в то время как покрытия на основе ПС за это время полностью разрушаются.

Таким образом, результаты исследований показали, что под действием УФ-облучения сополимеров ИПФ-ЭУК и ИПФ-ЭБК происходит фотоперегруппировка Фриса с образованием *o*-оксибензофеноновых и *o*-оксиацетофеноновых группировок, которые увеличивают светостойкость сополимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Korshak V. V., Vinogradova S. V., Siling S. A., Rafikov S. R., Fomina Z. Ya., Ro-de V. V. J. Polymer Sci., 1969, v. 7, № 1, p. 157.
- Шляпингох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 277.
- Pinazzi C. P., Fernandez A. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, № 11, p. 3089.
- Байрамов М. Р. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Баку: ИНХП им. Ю. Г. Мамедалиева АН АзССР, 1968.
- Krimm H., Schnell H. Pat. 1193031 (FRG).—Printed in Chem. Abstrs., 1965, v. 63, № 8, p. 9879.
- Anderson J. C., Reese C. B. J. Chem. Soc., 1963, № 3, p. 1781.
- Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Под ред. Чулановского В. М. М.: Химия, 1969, с. 247.
- Коршак В. В., Сайд-Галиев Э. Е. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2002.
- Kobsa H. J. Organ. Chem., 1962, v. 27, № 7, p. 2293.
- Гордон Г. Я. Стабилизация синтетических полимеров. М.: Госхимиздат, 1963, с. 154.