

4. Зуев Ю. С., Юровская И. С., Жаров А. А., Жулин В. М. Каучук и резина, 1984, № 1, с. 5.
5. Чалых А. Е. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975. 350 с.
6. Чалых А. Е., Авгонов А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1291.
7. Гришин Б. С., Тугорский И. А., Юровская И. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1967.
8. Юровская И. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1979, с. 190.
9. Арифов П. У., Арутюнов Н. Ю., Вассерман С. Н. Квантовые свойства атомов и ионов и позитронная диагностика. Ташкент: Фан, 1975, с. 226.
10. Кулезнев В. Н., Пестов С. С., Арифов П. У., Вассерман С. Н., Ильясов А. З. Химия и технология органических производств. М.: МИТХТ-МИХМ, 1979, т. 9, № 2, с. 165.
11. Горяев В. М., Чалых А. Е., Шуманов Л. А. В кн.: Тез. докл. III Всес. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Рига: Зинатне, 1977, с. 137.
12. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978, с. 24.
13. Гришин Б. С., Тугорский И. А., Потапов Е. Э. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 130.
14. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 150.
15. Гришин Б. С., Тугорский И. А., Байкачева Э. Г., Кочеткова Г. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2481.
16. Зуев Ю. С., Бобылев Г. Г. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 6, с. 1215.
17. Зуев Ю. С. Каучук и резина, 1980, № 6, с. 17.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
18.V.1983

УДК 541(64+14):547.567

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ФОТОРАЗЛОЖЕНИИ *n*-БЕНЗОХИНОНДИАЗИДА

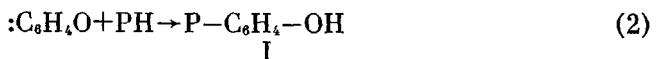
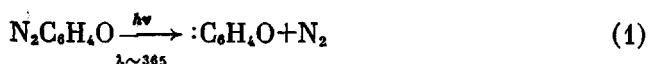
*Воротников А. П., Давыдов Е. Н., Топтыгин Д. Я.*

Для получения полимерных материалов, содержащих добавки стабилизаторов, пластификаторов, красителей и др., химически связанных с макромолекулами, существует принципиальная возможность использования высокореакционноспособных частиц — карбенов, способных эффективно присоединяться к кратным связям и внедряться по ординарным связям органических молекул. Настоящая работа посвящена исследованию механизма превращения циклогексадиенонового карбена :C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O (ЦГК), получаемого фоторазложением *n*-бензохинондиазида (ХДА) в ПММА. Реакция 2,6-дизамещенных ЦГК используют в органическом синтезе для получения пространственно-затрудненных фенолов, являющихся эффективными антиоксидантами [1]. Можно предположить, что внедрение ЦГК в связи C—H макромолекул должно приводить к образованию фенола, химически связанного с полимером.

ХДА получали диазотированием сульфата *n*-аминофенола [2]. В опытах использовали ПММА с  $M_w=120\,000$ . Пленки ПММА с добавкой толщиной ~50 мкм готовили из совместного раствора в хлористом метилене испарением растворителя. Концентрация ХДА в пленках составляла  $10^{-3}$ — $10^{-1}$  моль/л. Пленки облучали в атмосфере Не фильтрованным светом лампы ДРШ-1000 при 77 и 295 К. УФ- и ИК-спектры записывали на спектрофотометрах «Specord UV-VIS» и «Specord 751R». Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре типа РА-100.

В УФ-спектре ХДА наблюдается основной максимум поглощения с  $\lambda_{\text{макс}}=350$  нм,  $\epsilon=3,5 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup> (рис. 1, кривая 1). В ИК-спектре добавки присутствуют интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям связей C=N ( $\nu \sim 2100$  см<sup>-1</sup>) и C=O ( $\nu \approx 1575, 1615$  см<sup>-1</sup>). Облучение пленок при 293 К светом с  $\lambda \sim 365$  нм, поглощаемым ХДА, приводит к исчезновению исходных полос добавки в оптических спектрах. При этом в УФ-спектре появляется новый максимум поглощения с  $\lambda_{\text{макс}}=$

=275 нм (рис. 1, кривая 2), характерный для спектров поглощения фенолов. Образования фенола в процессе фоторазложения ХДА может протекать по следующей схеме [1]:



В результате реакций (1) и (2) должно происходить образование фенольных фрагментов, химически связанных с макромолекулами Р. Действительно, многократное переосаждение этанолом облученных образцов

Рис. 1. УФ-спектры пленок ПММА с ХДА (1) и облученных светом с  $\lambda \sim 365$  нм при 295 К (2)

Рис. 2. Спектры ЭПР пленок ПММА с ХДА, облученных светом с  $\lambda > 380$  нм при 77 К (а),  $\lambda \sim 300$  нм при 77 К (б) и после размораживания (в) до 183 К

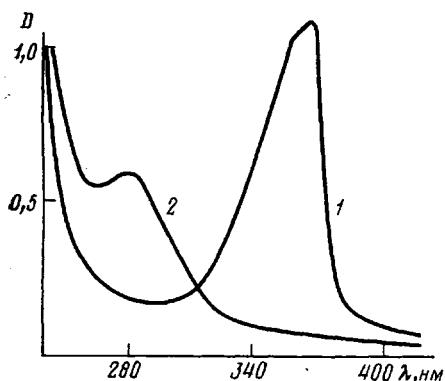


Рис. 1

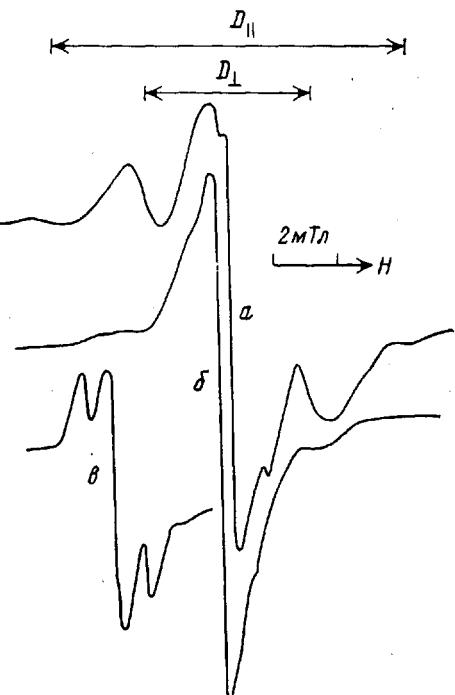


Рис. 2

не приводило в заметному уменьшению интенсивности максимума  $\lambda=275$  нм. В ИК-спектрах облученных пленок появляются полосы валентных колебаний гидроксильной группы ( $\nu=3440 \text{ см}^{-1}$ ), связей, С—Н ( $\nu=1595 \text{ см}^{-1}$ ) и С=С ( $\nu=1500 \text{ см}^{-1}$ ) ароматического кольца фенола. Таким образом, данные ИК-спектроскопии также свидетельствуют о протекании реакций (1) и (2).

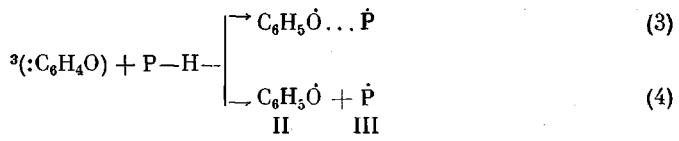
Из сравнения интенсивностей полос УФ-спектров исходных и облученных пленок было установлено, что превращение ЦГК в ПММА при 295 К в исследованной области концентраций добавки происходит практически количественно по реакции (2) и не сопровождается образованием других возможных продуктов превращения карбена, например дифенохинона, *n*-бензохинона.

В первичном акте фотораспада ХДА образуется ЦГК в синглетном состоянии. Он может либо непосредственно прореагировать с полимерной матрицей с образованием продукта внедрения I, либо в результате интеркомбинационной конверсии перейти в основное триплетное состояние. Синглет-триплетный переход у карбенов характеризуется высокими значениями констант скоростей. Так, для дифенилкарбена при 298 К константа составляет  $10^{10} \text{ с}^{-1}$  [3]. Карбен в триплетном состоянии в результате

последовательных реакций отрыва атома водорода от макромолекул с образованием радикальной пары и последующей рекомбинации радикалов в паре также способен давать продукт I.

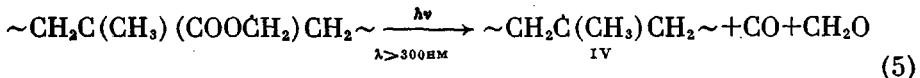
Для того чтобы установить природу промежуточных продуктов фотораспада ХДА, методами ЭПР и УФ-спектроскопии исследовали фотолиз образцов при 77 К. В этих условиях регистрировали широкий ( $\sim 600$  мТл) многокомпонентный спектр ЭПР ЦГК в триплетном состоянии, хорошо согласующийся с описанным в литературе [4]. Кроме того, наблюдается сигнал в области фактора  $g=2$ , вид которого существенно меняется при изменении спектрального состава света. При облучении светом с  $\lambda > 380$  нм, действующим в край полосы поглощения ХДА, регистрируется спектр ЭПР, приведенный на рис. 2, a. В этом спектре присутствует характерный анизотропный сигнал триплетных радикальных пар. Исходя из значений констант расщепления в нулевом поле  $D_{\perp}=11$ ,  $D_{\parallel}=22$  мТл, можно оценить среднее расстояние между неспаренными электронами в радикальной паре  $r_{cp}=(2,78/D_{\perp})^{1/2}$ . Оценка дает значение 0,63 нм. В центральной части спектра ЭПР наблюдается слабо разрешенный сигнал изолированных радикалов.

Было установлено, что количество радикальных пар и изолированных радикалов составляет  $\sim 10\%$  от количества триплетных карбенов, причем это соотношение практически не меняется в ходе фотолиза добавки ХДА. Из этого следует, что при 77 К все три продукта фоторазложения образуются параллельно. Темновой гибелю стабилизированного триплетного ЦГК за время фотолиза добавки можно пренебречь, т. е. термическая реакция карбена с ПММА при 77 К не может обеспечить образование радикальных пар и радикалов с заметной скоростью. Наблюдаемый эффект можно объяснить, если учесть, что энергия поглощенных квантов на  $\sim 200$  кДж/моль превышает энергию диссоциации связи С—N хинондиазида. Локализация избыточной энергии в «клетке», по-видимому, приводит к существенному возрастанию скорости реакции карбена со связями С—Н макромолекул по схеме



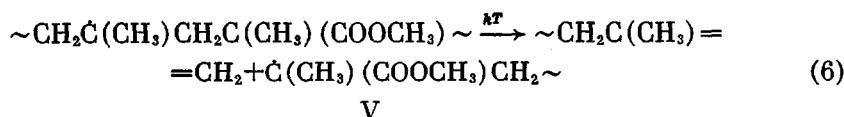
Основная часть триплетных ЦГК ( $\sim 90\%$ ) стабилизируется в результате рассеивания этой энергии по полимерной матрице.

Образование феноксильных радикалов II при 77 К в реакциях (3) и (4) было установлено по максимумам поглощения УФ-спектра 405 и 390 нм [5]. Недостаточная разрешенность спектров ЭПР не позволяет непосредственно установить природу макрорадикалов III. Для их идентификации мы использовали характерные реакции фотохимического и термического превращения макрорадикалов ПММА, изученные ранее [6, 7]. При облучении образцов более коротковолновым светом  $\lambda > 300$  нм сигнал радикальных пар в спектре ЭПР исчезает (рис. 2, б). В ПММА макрорадикалам, чувствительным к свету с  $\lambda > 300$  нм, соответствует структура  $\sim CH_2C(CH_3)(COOCH_2)CH_2 \sim$  (III). Эти радикалы фотолизуются по реакции



В результате фотодиссоциации III по реакции (5) расстояние между неспаренными электронами в радикальной паре должно возрастать по крайней мере на 0,3 нм. При этом радикалы II и IV превращаются в изолированные, что и проявляется в исчезновении сигнала радикальных пар.

Радикалы IV диссоциируют с разрывом макроцепи



Действительно, при разогревании образцов до 295 К мы регистрировали девятикомпонентный спектр ЭПР, принадлежащий термически устойчивым радикалам V.

Спектр ЭПР радикалов III практически в чистом виде был получен при размораживании образцов, облученных при 77 К светом с  $\lambda > 380$  нм до 183 К (рис. 2, в). Он представляет собой трехкомпонентный сигнал

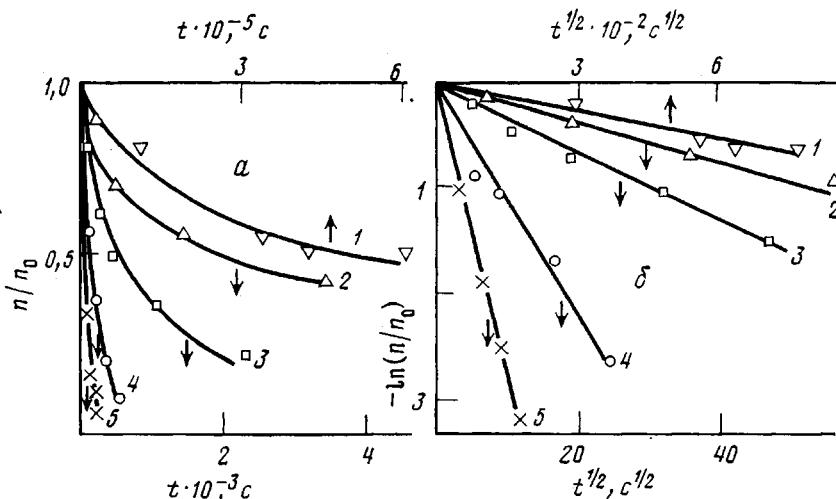


Рис. 3. Кинетические кривые темновой гибели ЦГК в ПММА (а) при 77 (1), 113 (2), 128 (3), 148 (4), 161 К (5) и их анаморфозы в координатах  $\ln(n/n_0) - t^{1/2}$  (б)

с расщеплением  $\sim 2$  мТл. Таким образом, при 77 К радикальные пары и изолированные радикалы образуются в результате отрыва триплетным ЦГК атома водорода от сложноэфирной группы ПММА.

В процессе термической гибели триплетного ЦГК при  $T > 77$  К происходит внедрение карбена по связям С—Н макромолекул с образованием фенола I. Этот вывод следует из появления в УФ-спектре полосы  $\lambda_{\max} = 275$  нм, не исчезающей при многократном переосаждении образцов. На основании вышеизложенных данных ЭПР можно допустить, что при темновой гибели карбен внедряется по связям С—Н сложноэфирных групп через стадию образования промежуточных радикальных пар и изолированных радикалов с последующей их рекомбинацией.

Кинетика гибели карбена в широком температурном интервале не описывается простыми законами. Удовлетворительное спрямление кинетических кривых при 77–161 К удается получить в координатах  $\ln(n/n_0) - t^{1/2}$  (рис. 3). В литературе имеются данные о низкотемпературных реакциях в твердой фазе, протекающих по такому же кинетическому закону. Например, такой же закономерности подчиняются гибель метильных радикалов в метаноле [8] и гибель дифенилкарбена в триплетном состоянии в различных замороженных углеводородах [3]. Эти процессы сходны по своему механизму с исследованным нами и включают реакцию переноса атома водорода от молекул матрицы на активную частицу.

Вид кинетического закона

$$\ln(n/n_0) = -at^{1/2}, \quad (7)$$

где  $a$  – параметр, позволяет предположить наличие распределения ЦГК

по константам скоростей гибели в ПММА, характеризуемого некоторой функцией  $\varphi(k)$ . Наблюдаемая кинетическая неэквивалентность карбенов может быть следствием структурной неоднородности твердой полимерной матрицы. В этом случае кинетика реакции должна подчиняться уравнению

$$n = n_0 \int \varphi(k) \exp(-kt) dk \quad (8)$$

Экспериментально найденной кинетической зависимости (7) удовлетворяет функция распределения

$$\varphi(k) = (a/k^{\frac{1}{2}}) \exp(-a^2/4k) \quad (9)$$

Функция (9) имеет экстремальный вид с максимумом при  $k' = a^2/6$ . Для

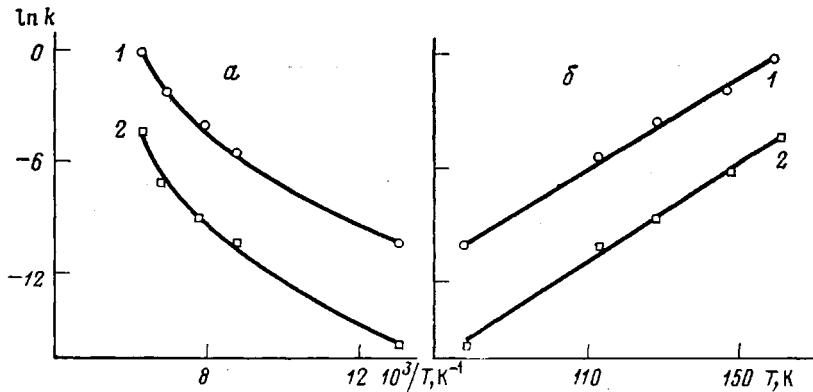


Рис. 4. Температурные зависимости  $k_{\max}$  (1) и  $k_{\min}$  (2) в координатах уравнения Аррениуса (а) и в координатах  $\ln k - T$  (б)

$k > k'$  она хорошо аппроксимируется гиперболической функцией распределения

$$\varphi(k) = [k \ln(k_{\max}/k_{\min})]^{-1}, \quad (10)$$

где  $k_{\max}$  и  $k_{\min}$  — максимальная и минимальная константы скорости гибели [9]. Такая аппроксимация справедлива для неширокого распределения, когда  $\ln(k_{\max}/k_{\min}) < 10$ . Значению  $k_{\min}$  соответствует значение  $k'$  распределения (9). Из анаморфоз кинетических кривых были определены параметры  $a$  и соответственно значения  $k_{\min}$  при разных температурах. Значения  $k_{\max}$  оценивали из начальных скоростей гибели ЦГК по соотношению [9]

$$w_0 \approx k_{\max} / \ln(k_{\max}/k_{\min}) \quad (11)$$

На рис. 4, а приведены температурные зависимости минимальной и максимальной констант в аррениусовых координатах. Видно заметное отклонение от закона Аррениуса; эффективные энергии активации температуры уменьшаются от 12 до 5 кДж/моль. Известно [10], что энергия активации реакции отрыва атома водорода от углеводородов карбенами, например метиленом :CH<sub>2</sub>, в газовой фазе гораздо выше и составляет 40–150 кДж/моль. На основании полученных нами аномально низких эффективных значений энергии активации, а также их существенного уменьшения с понижением температуры, можно предположить, что темновая гибель ЦГК в области достаточно низких температур обусловлена туннельным переносом атома от матрицы ПММА на карбен по реакциям (3) и (4). Для констант скоростей реакций, протекающих по туннельному механизму, характерна экспоненциальная зависимость от температуры [11]. Именно такого вида зависимость получена в нашей системе для  $k_{\max}$  и  $k_{\min}$  (рис. 4, б). Величина  $\ln(k_{\max}/k_{\min})$  составляет  $\sim 5$ , что свидетель-

ствует о достаточно узком распределении ЦГК в ПММА по реакционной способности.

Таким образом, фоторазложение добавки *n*-бензохинондиазида в твердых полимерах может представлять удобный и эффективный способ введения в макромолекулы химически связанных фенольных фрагментов. Подбирая структуру диазосоединения, область концентраций добавки, а также условия фоторазложения, можно, по-видимому, проводить химическую модификацию макромолекул в желаемом направлении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Никифоров Г. А., Ершов В. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, № 5, с. 523.
2. Кикоть Б. С. Ж. общ. химии, 1963, т. 33, № 1, с. 227.
3. Platz M. S., Senthilnathan V. P., Wright B. B., McCurdy C. W. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, № 24, p. 6494.
4. Wasserman E., Murray R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 19, p. 4203.
5. Roebber J. L. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 9, p. 1974.
6. Давыдов Е. Я., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1504.
7. Давыдов Е. Я., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, т. 19, 1977, № 5, с. 977.
8. Bolshakov B. V., Stepanov A. A., Tolkachev B. A. Int. J. Chem. Kinetics, 1980, v. 12, p. 271.
9. Якимченко О. Е., Дегтярев Е. Н. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, № 3, с. 239.
10. Carr R. W. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, № 11, p. 1581.
11. Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1959, с. 124, № 6, с. 1261.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
9.VI.1983

УДК 541.64:547.239

#### СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ЛЕСТНИЧНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НИТРИЛОВ

Жубанов Б. А., Смирнова Т. Я., Ергазиева К. И.

Значительный интерес к полисопряженным системам, содержащим лестничные структуры, обусловлен тем, что по термостойкости, химической стойкости, устойчивости к воздействию различного рода излучений указанные соединения превосходят полимеры, не имеющие регулярной лестничной структуры. В литературе имеется мало сведений о синтезе полимеров лестничного строения на основе нитрилов [1].

Настоящая работа посвящена изучению возможности синтеза полимеров лестничного строения, содержащих сопряженные связи  $-C=N-$  на основе 4-цианфталимида и диаминов различного строения.

4-Цианфталимид получали по методике [2] и очищали перекристаллизацией из диоксана (т. пл. 237°). Этилцинккаетанилид синтезировали по методике [3]. Все использованные диамины очищали по известным методикам [4], после чего константы их соответствовали литературным данным.

Синтез 4,4'-дифенилоксид-бис-4-(цианфталимида) осуществляли нагреванием смеси 2 г (0,011 моль) 4-цианфталимида и 1,2 г (0,0055 моль) 4,4'-диаминодифенил-оксида в токе аргона в течение 2 ч при 250°. Полученный 4,4'-дифенилоксид-бис-4-(цианфталимида) отмывали от непрореагировавших исходных соединений экстракцией диоксаном (выход 3,13 г (98), т. пл. 322–324°).

Аналогично получали остальные бис-4-(цианфталимиды) (табл. 1).

Синтез поли-бис-4-(цианфталимидов) осуществляли двумя способами: полимеризацией бис-4-(цианфталимидов) и нагреванием смеси 4-цианфталимида и диамина в присутствии катализатора – этилцинккаетанилида в токе аргона. Полученные полимеры для очистки их от непрореагировавших мономеров и катализатора экстрагировали диоксаном.