

Е. Я. ДАВЫДОВ, О. А. ЛЕДНЕВА, Ю. А. МИХЕЕВ, Г. Б. ПАРИЙСКИЙ,
Д. Я. ТОПТЫГИН

**ПРИРОДА СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПОЛИКАРБОНАТА,
ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 18 VI 1970)

Изучение свободнорадикальных превращений в твердых полимерах представляет несомненный интерес с химической и технологической точек зрения в связи с изменением механических свойств полимеров при их модификации или старении. Однако для такого интересного класса полимеров, как поликарбонаты, в настоящее время эти сведения практически отсутствуют⁽¹⁾. С целью выяснения принципиально возможных реакций нами предпринята попытка изучения радикальных продуктов превращения в твердом поликарбонате (ПК), полученном на основе 2,2-(4,4-оксифенил)-пропана, при взаимодействии ПК с весьма активным атомом хлора, выбранным в качестве модельного радикала.

Для работы использовали ПК марки «Пенлайт» с средневязкостным молекулярным весом 90 000. Атомарный хлор в полимерных образцах зарождали путем фотопереноса электрона в молекуле хлорного железа⁽²⁾, которое вводили в полимер путем совместного растворения безводного $FeCl_3$ и ПК в хлороформе или диоксане с последующим испарением растворителя на стеклянной подложке. Пленки толщиной 20 ± 150 м помещали в кварцевые ампулы для облучения непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР-2М ИХФ. После вакуумирования ампулы заполняли гелием до давления 600 тор для обеспечения теплоотвода в ходе облучения при $77^\circ K$.

Образцы ПК с концентрацией хлорного железа более 0,1% облучались фильтрованным светом, который проходил через светофильтры БС-8 ($\lambda \geq 340$ м) и УФС-6 ($300 \leq \lambda \leq 400$ м) из набора оптических стекол и поглощался только хлорным железом. Образцы чистого ПК, приготовленные аналогичным образом и практически не поглощавшие свет с $\lambda > 300$ м, в ходе фотолитиза нефильтрованным светом лампы ДРШ-1000 (интенсивность в области поглощения ПК была порядка 10^{17} см⁻².сек⁻¹) показали возникновение свободных радикалов, дающих в спектрах э. п. р. синглет с $\Delta H_{\text{ч}} = 16 \pm 1$ эрст и g -фактором $g = 2,004 \pm 0,001$. Эти характеристики позволяют приписать синглет полимерным радикалам феноксильного типа, стабилизированным в ПК.

Согласно выводам⁽¹⁾, сделанным при обсуждении устойчивости ПК к различным видам воздействия, деградация по радикальному механизму не играет существенной роли в условиях термического и фотохимического старения, а протекает главным образом путем реакций конденсации и молекулярных перегруппировок. Однако, подчеркивая устойчивость ПК к у.-ф. свету отмечают способность длинноволнового у.-ф. света с $\lambda > 280$ м приводить к уменьшению молекулярного веса полимера. Поскольку это явление могло быть связано с наличием фотохимически активных примесей, проведение экспериментов с ПК, содержащим хлорное железо в качестве такой примеси, могло бы указать значимость радикальных превращений при световом старении.

Предварительно проведенные опыты показали, что при наличии хлорного железа (в количестве более 0,1%) пленки ПК постепенно теряют

свою прочность и эластичность, находясь в течение нескольких месяцев в лабораторных условиях на рассеянном дневном свете. Контрольные образцы, выдерживавшиеся в течение того же времени в темноте, сохраняли исходные свойства.

Изучение спектров э. п. р. радикалов, возникающих в ходе облучения таких пленок в инертной атмосфере при 77°K светом, поглощаемым только хлорным железом, прямо указало на существенную роль радикальных

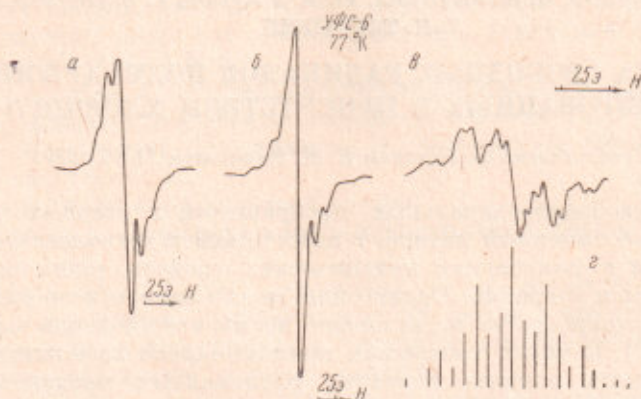
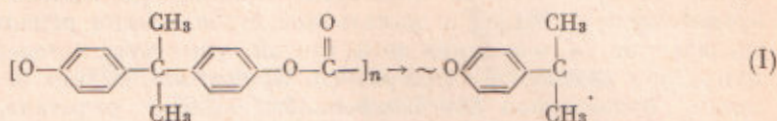


Рис. 1. Спектры э.п.р. радикалов, полученных при облучении ПК с FeCl_3 . а — светофильтр БС-8, 77°K ; б — светофильтр УФС-6, 77°K ; в — после нагрева до комнатной температуры, усиление сигнала в 3 раза выше, по сравнению с а и б; крайние компоненты не видны, из-за их малой интенсивности; г — вид спектра с расчетным соотношением интенсивностей линий

процессов в деструкции макромолекул ПК. Образование атомарного хлора приводит к появлению нескольких типов радикалов. Спектры э. п. р. атомов хлора в конденсированной фазе не наблюдаются и это в данном случае значительно облегчает интерпретацию полученных результатов.

В опытах по облучению образцов через светофильтры БС-8 и УФС-6 наиболее отчетливо наблюдается образование двух сортов радикалов со взаимно налагающимися спектрами (рис. 1а, б). Приведенные на рис. 1а, б, спектры можно представить в виде наложения синглетного сигнала на мультиплет, состоящий из семи компонент, обнаруживающих тенденцию к дополнительному расщеплению. Применение светофильтра УФС-6, обрезавшего как коротковолновую, так и видимую часть света ($300 \leq \lambda \leq 400 \text{ м}\mu$) привело к возникновению спектра 1б с сильно возросшей по интенсивности синглетной составляющей. Это явление могло быть, в частности, обусловлено фотолизом радикалов, дающих синглет в спектрах э. п. р. светом с $\lambda > 400 \text{ м}\mu$, не пропускаемым светофильтром УФС-6 и проходящим через фильтр БС-8. Однако длительное облучение светом с $\lambda > 400 \text{ м}\mu$ образцов с накопленными радикалами не привело к заметному изменению интенсивностей компонент спектра. Вместе с тем свет, прошедший через светофильтр УФС-6 и БС-8, не приводит к возникновению свободных радикалов в чистом ПК. Совокупность полученных данных указывает на то, что радикалы с синглетным спектром э. п. р. возникают при фотолизе некоторого промежуточного соединения светом с $300 < \lambda < 340 \text{ м}\mu$. Спектры, соответствующие обоим случаям, несколько упростились после прогрева образцов с накопленными радикалами вплоть до комнатной температуры. Интенсивность синглетной составляющей при размораживании уменьшалась заметно быстрее, чем интенсивность мультиплета, который при комнатной температуре можно было легко зарегистрировать (рис. 1в). Из рис. 1в видно, что в результате улучшения разрешения спектра при комнатной температуре, каж-

дая линия мультиплета с расщеплением $\approx 16,5$ эрст. дополнительно расщепляется на триплет с расстоянием между соседними линиями в 5,5 эрст. Структура этого радикала (I) по характеру с.т.с. соответствует радикалу, возникающему при разрыве связи между атомами углерода ароматического кольца и изопропилиденовыми группами макромолекул:

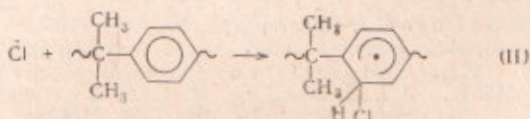


Действительно, взаимодействие неспаренного электрона с шестью протонами метильных групп должно привести к появлению семи линий с.т.с. При этом расщепление между компонентами должно быть близко к найденной величине 16,5 эрст., если для его оценки воспользоваться эмпирической константой расщепления на β -метильных протонах $Q_\beta = 29,25$ эрст. (3) и учесть, что $2/7$ электронной плотности делокализуется в ароматическое ядро, как это дает теоретический расчет для радикала бензильного типа (4): $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 4/7 \cdot 29,25 = 16,7$ эрст. В свою очередь, делокализация электронной спиновой плотности в ароматическое ядро приводит к дополнительному расщеплению на двух ортопротонах кольца с $a_{\text{Ar}}^{\text{H}} = 5,5$ эрст. Полученные значения расщеплений совпадают с теоретически рассчитанными и экспериментально найденными величинами расщеплений для незамещенных в кольцо бензильного и изопропилбензольного радикалов (3, 6).

На рис. 1 схематически приведено расчетное биномиальное соотношение интенсивностей линий в спектре, соответствующее радикалу (I), удовлетворительно согласующееся с опытом.

Относительно природы радикала, ответственного за синглетный спектр, следует сказать, что согласно свойствам ($\Delta H = 16,0 \pm 1,0$ эрст., $g = 2,0044 \pm 0,001$) и нечувствительности к свету с длиной волны $\lambda > 300 \mu$, он, по-видимому, представляет собой радикал феноксильного типа. Образование аналогичных макрорадикалов было предположено также при радиоллизе и прямом фотоллизе ПК (2).

Факт образования макрорадикалов (I) из ПК в присутствии атомарного хлора представляется весьма интересным, так как он указывает на протекание разрыва макроцепи даже при температуре, близкой к температуре кипения жидкого азота. Для объяснения легкости этого процесса, очевидно, следует предположить, что разрыву цепи предшествует образование производного циклогексанильного радикала:



как это обычно происходит при атаке бензольного кольца свободными радикалами (6). Возможно, что энергия активации этой реакции весьма невелика из-за очень высокой реакционной способности атома хлора. При этом, согласно правилу присоединения свободных радикалов к ароматическим соединениям (7), следует ожидать преимущественного присоединения в орто-положение к изопропилиденовой группе. Высокая электрофильность атома хлора, по-видимому, должна привести к росту тенденции присоединения его в орто-положение к электронодонорным заместителям, по сравнению с мета-положением.

Нам не удалось выделить в спектрах э.п.р. линий, соответствующих радикалу типа (II). Это может быть связано как с легкостью изомеризации его с разрывом цепи, приводящей к возникновению радикала (I), так и с возможным значительным уширением спектра э.п.р. из-за нали-

чия в кольце атома хлора (¹⁰). Легкость образования радикала (I) из (II) путем миграции H-атома из орто-положения к атому углерода кольца, связанному с C_{четь}, и разрыва связи C_{четь} — кольцо может быть обусловлена достаточно высокой энергией стабилизации образующегося радикала (I) и дополнительным тепловым эффектом, связанным с ростом сопряжения при переходе π-системы циклогексадиенильного радикала в ароматическую. Вывод о достаточной стабилизации радикала (I) можно сделать уже на основании того, что он существует в течение нескольких минут при комнатной температуре. Кроме того, оценка энергии стабилизации, проведенная для изопропилбензольного радикала, родственного радикалу (I), способом, указанным в (¹¹), привела к значению 26 ккал/моль.

Помимо обнаруженного в данной работе явления разрыва макроцепи ПК путем радикального замещения в ароматическом ядре (связанного, по-видимому, в определенной степени с достаточной стабилизацией уходящего радикала I), известен сходный процесс замещения атомарным хлором брома и сульфонилхлоридной группы в соответствующих производных бензола. В последнем случае уходящими радикалами являются атом брома и сульфонилхлоридная группа (¹²). Весьма примечательно, что процесс такого замещения имеет при комнатной температуре очень высокую константу скорости, порядка 10¹⁰ л/моль·сек., и энергию активации менее 2 ккал/моль (¹²).

Аналогичный вывод об очень высокой скорости можно сделать и для разрыва основной цепи поликарбоната, идущего, по-видимому, по аналогичной схеме (реакции (II) и (I)), ввиду того, что этот процесс протекает при очень низких температурах, успешно конкурируя с образованием метиленового радикала при отрыве хлором атома водорода из боковой метильной группы полимерной цепи. Радикалы последнего типа, согласно измерениям э.п.р., не образуются в количествах, достаточных для их однозначной идентификации. Лишь на начальных стадиях облучения, когда концентрация радикалов мала, спектр э.п.р. имеет некоторое сходство с триплетным сигналом радикальной CH₂-группы, которое не позволяет полностью отрицать возможность их образования в условиях данного эксперимента.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Получило
19 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Davis, J. H. Golden, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C3, № 1, 49 (1969). ² H. B. Bates, M. G. Evans, N. Uri, Nature, 166, 869 (1950). ³ R. W. Fessenden, R. H. Schuler, J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963). ⁴ Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, М., 1965. ⁵ A. Carrington, I. C. P. Smith, Molec. Phys., 9, 137 (1965). ⁶ П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, Высокомолек. соед., 9B, 103 (1967). ⁷ J. A. McRae, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. B, 1968, 428. ⁸ И. П. Грагеров, Усп. хим., 38, 1423 (1969). ⁹ D. R. Augood, G. H. Williams, Chem. Rev., 57, 123 (1957). ¹⁰ N. Leray, J. Roncin, J. Chem. Phys., 42, 800 (1965). ¹¹ Ф. Б. Моин, Усп. хим., 38, 1168 (1969). ¹² B. Miller, C. Walling, J. Am. Chem. Soc., 79, 4187 (1957).