

УДК 541.14

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. К. ФУКИ, О. В. ЗИНЬКОВСКАЯ, Т. БЕТТГЕР,
М. Я. МЕЛЬНИКОВ, Н. В. ФОК

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ РАДИКАЛОВ
В ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТЕ И СОПОЛИМЕРАХ ВИНИЛАЦЕТАТА
С ЭТИЛЕНОМ ПРИ 77° К**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 23 XII 1974)

Целью настоящей работы было изучение фотохимических превращений радикалов, полученных при γ -облучении и при сенсibilизированном трифениламино (ТФА) фотолизе поливинилацетата (ПВА) и сополимеров винилацетата с этиленом (СВА) при 77° К, а также выяснение связи этих процессов с деструкцией ПВА. Следует отметить, что фотохимические превращения радикалов ПВА мало изучены (¹). ПВА, полученный блочной полимеризацией винилацетата в отсутствие инициатора, очищался от следов мономера кипячением в циклогексане, а затем подвергался лиофильной сушке при 70° С. После этого полимер не поглощал свет в области длин волн $\lambda > 250$ нм. Пленка ПВА, содержащая 1 вес. % ТФА, получалась из растворов полимера и ТФА в тетрагидрофуране испарением растворителя. СВА, содержащие от 10 до 40 вес. % винилацетата, были получены при блочной полимеризации винилацетата с этиленом и не поглощали свет в области длин волн $\lambda > 230$ нм.

Облучение образцов, вакуумированных до давления 10^{-3} мм рт. ст., проводилось в тонкостенных кварцевых ампулах и ампулах из стекла «луч». При изучении сенсibilизированного ТФА фотолиза ампулы заполнялись аргоном для предотвращения разогрева образцов во время облучения. В качестве источников света использовались ртутные лампы ДРШ-250 и ДРШ-500.

Отдельные области спектра выделялись стеклянными светофильтрами. γ -Облучение проводилось на γ -источнике Co^{60} (дозы 0,2–0,3 Мрад) при 77° К.

Спектры э.п.р. регистрировались на радиоспектрометре «Varian» E-3 при 77° К. Оптические спектры снимались при 77° в прямоугольных кварцевых ампулах в специальном кварцевом сосуде Дьюара на спектрофотометре «Uniscam» SP-8000. Анализ газовых продуктов фотолиза проводился на омегатронном измерителе парциальных давлений ИПДО-1.

Изменение молекулярного веса определялось вискозиметрически с помощью модифицированного вискозиметра Уббеллоде в растворах метилэтилкетона при 30° С по методике, предложенной в работе (²).

При γ -облучении ПВА при 77° К в спектрах э.п.р. наблюдается дублет с расщеплением ~ 23 гс (рис. 1, Ia). При γ -облучении СВА с содержанием винилацетата меньшим, чем 20 вес. %, образуются радикалы $\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim$, дающие шестилинейный спектр э.п.р. с расщеплением между компонентами ~ 33 гс (^{3, 4}).

Образование парамагнитных частиц, дающих дублетные спектры э.п.р. с расщеплением ~ 23 гс, наблюдается при γ -облучении СВА с содержанием винилацетата более 20 вес. % (рис. 1, IIa).

Аналогичные спектры э.п.р. наблюдались при γ -облучении СВА в работе (³) и не были однозначно интерпретированы. Известно, что

при γ -облучении сложных эфиров уксусной кислоты при 77° К происходит образование анион-радикалов структуры $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})\cdot$, дающих дублет-

ные спектры э.п.р. с расщеплением ~ 23 гс ⁽⁵⁾ и имеющих широкую полосу поглощения с максимумом в области 320 нм ⁽⁶⁾.

Изучение спектров у.-ф. поглощения показало, что частицы, дающие дублетный спектр э.п.р. в СВА, имеют широкую полосу поглощения (до 600 нм) с $\lambda_{\text{max}}=320$ нм (рис. 2).

Облучение образцов, спектры которых приведены на рис. 1, *Ia* и *IIa*, светом $\lambda = 365$ нм приводит к исчезновению в спектрах э.п.р. дублета и появлению компонент радикалов $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ (синглетная линия с g -фактором $\sim 2,001$), CH_3 (квартет узких линий с расщеплением ~ 24 Гс), $\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim$ (шесть линий с расщеплением 33 Гс), а также радикалов, дающих триплетные спектры э.п.р. (рис. 1, *Ib* и *IIb*). Общее число свободных валентностей при этом не изменяется.

Поскольку аналогичные спектры у.ф. поглощения, а также аналогичные фотохимические превращения характерны для анион-радикалов сложных эфиров (⁷), наблюдаемые в γ -облученных ПВА и СВА дублетные спектры э.п.р. могут быть отнесены к анион-радикалам типа

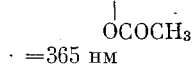
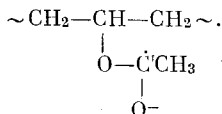
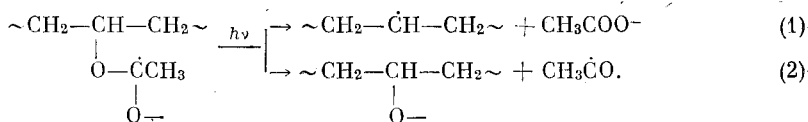
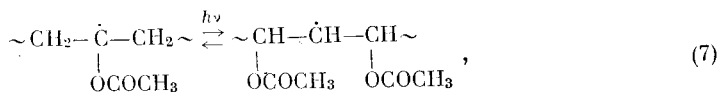


Рис. 1. Спектры э.п.р. γ -облученного ПВА (I) и γ -облученного СВА (содержание винилацетата 34 вес.%) (II) при 77° К. а — после γ -облучения; б — при последующем действии света $\lambda=365$ нм; в — при последующем действии света $\lambda \geq 440$ нм; г — длительное облучение светом $\lambda \geq 440$ нм; д — фотолит радикалов $\sim \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2$ $\sim$ светом $\lambda=$

Все описанные выше процессы связаны с протеканием реакций (1) и (2) при фотоллизе анион-радикалов:



разуется CH_4 и CO , т. е. протекают реакции (6) и (5), а не реакция



как предполагалось в работе (1), и наблюдаемый в спектрах э.п.р. квартет с расщеплением ~ 24 гс относится к $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, а не к радикал $\sim\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}\sim$.

OSOSCH_3

OSOSCH_3

Для выяснения вопроса о том, связан ли разрыв макроцепи с действием света на радикалы, полученные в ПВА, была изучена кинетика накопления радикалов при сенсibilизированном ТФА фотолизе ПВА при 77°K и изменение молекулярного веса ПВА при облучении.

Состав радикалов при этом соответствует тому, который был получен при фотолизе анион-радикалов, образующихся при γ -облучении ПВА. Как видно из рис. 3а, уменьшение молекулярного веса происходит симбатно с увеличением концентрации радикалов.

Кинетические кривые описываются уравнениями I порядка; константы скорости накопления радикалов и уменьшения молекулярного веса равны, соответственно, $0,38 \text{ час}^{-1}$ и $0,32 \text{ час}^{-1}$.

Такой ход кинетических кривых можно объяснить, исходя из предположения, что разрыв макроцепи происходит не непосредственно при облучении, а при размораживании образцов.

Для подтверждения этого предположения проводилось последовательное облучение при 77° и размораживание образцов. При этом, действительно, молекулярный вес уменьшался пропорционально числу размораживаний (рис. 3б).

Таким образом, деструкция ПВА связана с вторичными термическими реакциями радикалов, происходящими при разогревании образца.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., т. 6, 1605 (1964).
- ² М. Matsumoto, Y. Ohianagi, J. Polymer Sci., v. 44, 441 (1960).
- ³ E. Findeisen, H. K. Roth et al., Plaste u. Kautschuk, B. 15, 881 (1968).
- ⁴ R. Abraham, D. Whiffen, Trans. Farad. Soc., v. 54, 1291 (1958).
- ⁵ Y. Nakajima, S. Sato, S. Shida, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 42, 2132 (1969).
- ⁶ В. К. Фуки, Е. Б. Глазман и др., Вестн. Моск. ун-в., сер. химич., 1974, 710.
- ⁷ Т. Беттгер, В. К. Фуки, Н. В. Фок, ДАН, т. 207, 632 (1972).
- ⁸ В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, Хим. высоких энергий, т. 5, 476 (1971).