

МИГРАЦИЯ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИМЕРЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Как известно, совместимость антиоксидантов с полимерами имеет важное значение в проблеме стабилизации полимерных материалов. Нами обнаружено, что ряд ингибиторов свободнорадикального характера, напри-

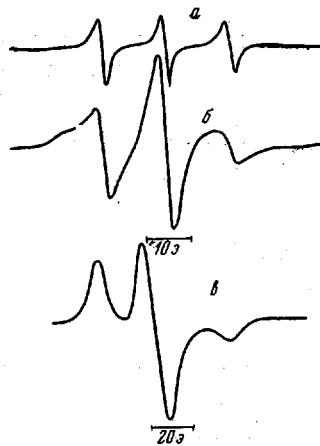


Рис. 1

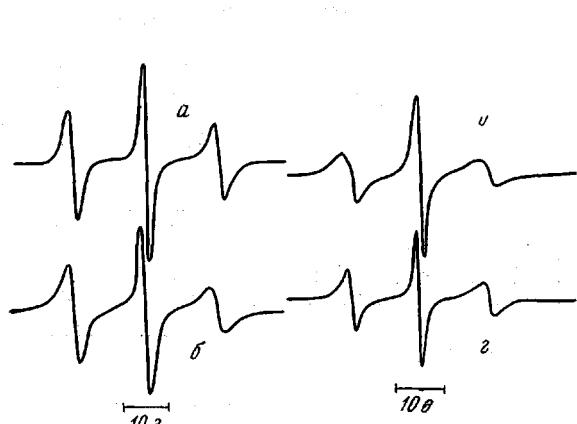


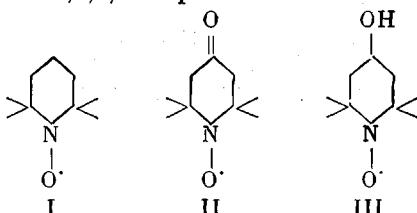
Рис. 2

Рис. 1. Сигнал ЭПР радикала I в различных полимерах:

a — полидиоксан, 293° С; *b* — полихлорвинил, 293° С; *c* — полиэтилен, 77° К

Рис. 2. Сигнал ЭПР различных радикалов в полиэтилене при 293° С:
a — радикал I; *b* — радикал III; *c* — радикал II в деформированном образце; *d* — радикал II

мер, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (I), 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (II) и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (III)



легко диффундируют в различные полимеры при контакте с последними.

При выдерживании образца полимера в атмосфере, насыщенной парами иминоксила, последний уже через несколько минут диффундирует вглубь полимера. В качестве основного метода исследования миграции радикалов в полимерные материалы мы использовали метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) *. При комнатной температуре спектры ЭПР радикалов, проникших вглубь полимера, представляют собой хорошо разрешенный триплет, свойственный разбавленным вязким растворам стабильных иминоксидов [1], причем природа полимера существенно влияет на особенности спектра ЭПР (рис. 1).

Поскольку чередование ширины линий сверхтонкой структуры (СТС) связано с молекулярными вращениями [2, 3], различие в спектрах ЭПР следует отнести за счет разной скорости вращательных движений иминоксила в соответствующих полимерах. Несомненно, что симметрия, объем и стереохимическая конфигурация радикала также будут влиять на его вращательную подвижность в полимере (рис. 2).

* Измерения производились на спектрометре РЭ-1301, ν = 9300 Гц.

С изменением температуры образцов вид спектров меняется: так, с понижением температуры каждая компонента СТС постепенно уширяется по разному закону, и вблизи температуры жидкого азота (77° К) спектр ЭПР приобретает асимметричный характер (рис. 1, в).

Существенно, что при деформации литьих образцов полиэтилена картина СТС спектра ЭПР включенного радикала заметно меняется (рис. 2, в), что указывает на уменьшение подвижности радикалов в деформированном полимере.

Основываясь на экспериментах, проведенных нами на самых разнообразных полимерных материалах, можно сделать вывод, что метод ЭПР применим не только для исследования миграции самих стабильных радикалов в полимер, но и для изучения диффузии и поведения молекул стабилизатора, меченых парамагнитной меткой.

В. Б. Стрюков, Ю. С. Каримов, Э. Г. Розанцев

Поступило в редакцию
30 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Edeltein, A. Kwock, A. H. Mack, J. Chem. Phys., 41, 179, 1964.
2. D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094, 1960.
3. J. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 39, 326, 1963.

УДК 66.095.265:678.744

О ВХОЖДЕНИИ КРАСИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНУЮ ЦЕПЬ ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПО ФОТОВОССТАНОВИТЕЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

Глубокоуважаемый редактор!

Мы изучали фотополимеризацию метилметакрилата (ММА), сенсибилизированную к длинноволновому видимому свету. В качестве сенсибилизатора использовался краситель метиленовый голубой (МГ), восстанавливавшийся под действием красного света в присутствии триэтаноламина (ТЭА) [1]. Предполагая радикальный механизм сенсибилизированной фотополимеризации в исследуемой системе, мы считаем, что роль инициатора выполняют семихиноны МГ, образующиеся на промежуточной стадии превращения красителя в лейкоформу при поглощении света. При таком механизме инициирования молекулы красителя в виде лейкоформы должны входить в полимерную цепь как концевые группы:

