

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 157, 948, 1964.
2. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 1848, 1965.
3. Ю. Д. Андрюченко, Г. В. Дружинина, Ю. А. Зубов, А. А. Конкин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 2126, 1965.
4. D. Hyndman, G. F. Origlio, J. Polymer Sci., 34, 557, 1959.
5. E. W. Fischer, A. Peterlin, Makromolek. Chem., 74, 1, 1964.
6. A. Peterlin, H. G. Olf, J. Polymer Sci., A4, 587, 1966.
7. P. E. McMahon, J. Polymer Sci., A4, 639, 1966.

УДК 678.744:678.01:54

## ФОТОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРАХ

*Н. С. Кардаш, В. А. Кронгауз*

При исследовании механизма фотодеструкции полиметилметакрилата (ПММА) значительная трудность состоит в том, что ПММА поглощает в далекой ультрафиолетовой области, а в области длин волн  $\geq 254 \text{ нм}$ , испускаемых обычно используемыми в фотохимии источниками света, его поглощение по существу обусловливается присутствием примесей неопределенного характера. Поэтому при облучении твердых образцов ПММА остается неясным, какие группы или молекулы первоначально поглощают свет и являются источниками первичных активных частиц.

Эту трудность удается избежать, если исследовать деструкцию ПММА в растворах, где поглащающим компонентом является растворитель. Поэтому в данной работе был исследован фотолиз растворов ПММА в бензоле под действием света с  $\lambda = 253,7 \text{ нм}$ , практически полностью поглощаемого бензолом.

Фотодеструкция ПММА в бензольных растворах под действием света с  $\lambda \leq 265 \text{ нм}$  была исследована Чарльзи с сотр. [1]. Было установлено, что в этой системе скорость деструкции не зависит от концентрации растворов при изменении ее от  $0,5 M$  до  $10 M$ . На основании этих данных был сделан вывод, что фотодеструкция протекает в результате прямого действия света на полимер. Однако при полном поглощении света системой скорость деструкции должна расти с увеличением концентрации полимера в растворе. Независимость скорости деструкции от концентрации полимера скорее говорит о косвенном действии света, связанном либо с переносом энергии от растворителя к полимеру, либо с взаимодействием полимера с радикалами, образующимися при облучении растворителя.

ПММА получали термической полимеризацией очищенного мономера в вакууме при  $65^\circ$  в течение 30 час., а затем дважды осаждали из бензольного раствора метанолом. Молекулярный вес полученного полимера, вычисленный из характеристической вязкости по формуле  $[\eta] = 7,6 \cdot M^{0,76} \cdot 10^{-5}$  [1], составлял  $5 \cdot 10^6$ .

В качестве источника света служила ртутная лампа ПРК-2, работавшая благодаря интенсивному охлаждению в режиме низкого давления и дававшая практически только линию  $\lambda = 254 \text{ нм}$ . Активометрию определяли по разложению раствора ферриоксалатного комплекса [2]. Облучение бензольных растворов ПММА проводили в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Квантовые выходы деструкции рассчитывали, исходя из числа разрывов цепей ПММА, определяемого по изменению молекулярного веса полимера до и после облучения.

На рис. 1 показана зависимость квантовых выходов разрывов цепей ПММА от его концентрации в бензольных растворах. Из рисунка видно,

что квантовые выходы разрывов вначале растут с увеличением концентрации ПММА в растворе, а затем достигают предельного значения, равного  $3,2 \cdot 10^{-6}$  разрыва/квант (доля света, поглощаемого непосредственно полимером, не превышает при максимальной концентрации полимера  $10^{-4}$  от всего поглощенного света). Важно отметить, что, несмотря на то, что квантовые выходы очень малы, они могут быть измерены достаточно надежно благодаря высокому молекулярному весу полимера.

Очевидно, деструкция ПММА не может быть вызвана прямым действием света на полимер, так как в этом случае квантовые выходы дест-

рукции должны были бы монотонно возрастать с увеличением концентрации ПММА в растворе, чего в действительности не наблю-

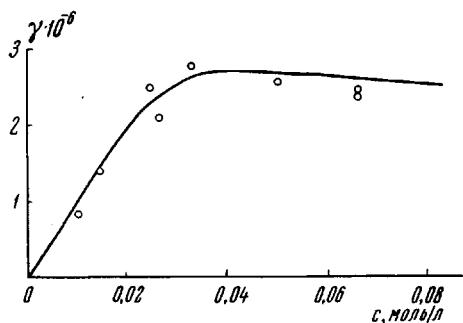


Рис. 1. Зависимость квантовых выходов деструкции ПММА от его концентрации в бензольном растворе

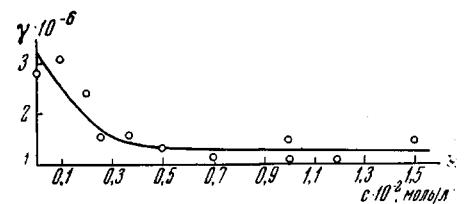


Рис. 2. Зависимость квантовых выходов деструкции ПММА от концентрации РРО в растворе. Концентрация ПММА постоянная и равна  $0,033 M$

дается. Поэтому можно предположить, что деструкция ПММА происходит в результате косвенного действия света на полимер.

Чтобы выяснить, не идет ли деструкция ПММА за счет переноса энергии возбуждения от бензола к полимеру, в раствор ПММА в бензоле добавили добавки органических люминофоров: *n*-терфенила и дифенилоксазола (РРО) — акцепторов энергии при переносе ее от бензола по синглетным уровням энергии [3] и транс-стильбена, дезактивирующего триплетные возбужденные состояния [4], в концентрациях, достаточных для полного тушения всех образующихся синглетных и триплетных молекул бензола. Оказалось, что транс-стильбен вообще не влияет на деструкцию ПММА, а добавки РРО снижают квантовые выходы разрывов цепей ПММА, как это показано на рис. 2. Почти такое же снижение квантовых выходов деструкции ПММА происходит в присутствии *n*-терфенила.

Однако это снижение квантовых выходов разрывов ПММА в присутствии добавок люминофоров, по-видимому, не связано с переносом энергии от бензола к полимеру по синглетным уровням, так как было установлено, что ПММА во всей исследованной области концентраций не тушит люминесценцию чистого бензола, вызываемую светом с  $\lambda = 254 \text{ нм}$ .

Помимо переноса энергии деструкция ПММА может протекать в результате взаимодействия ПММА с радикалами, образующимися при облучении бензола. Действительно, оказалось, что добавление к растворам ПММА в бензоле акцептора радикалов ДФПГ в концентрации  $5 \cdot 10^{-3} M$  практически полностью подавляет деструкцию ПММА. Если предположить, что деструкция вызвана радикалами, становится понятным снижение выходов разрывов цепей ПММА в присутствии дифенилоксазола и *n*-терфенила, которое, по-видимому, вызывается дезактивацией молекулами люминофоров возбужденных синглетных молекул бензола до того, как они распадутся на радикалы [5]. Это предположение подтверждается тем, что добавки дифенилоксазола и *n*-терфенила в концентрации  $10^{-2} M$  снижают выход радикалов из чистого бензола примерно на 25—40%, т. е. в той же степени, в какой они понижают квантовые выходы деструкции ПММА.

Тот факт, что образование радикалов бензола и деструкция ПММА не подавляются полностью в присутствии дифенилоксазола и *n*-терфенила, объясняется, по-видимому, тем, что не все радикалы бензола образуются на флуоресцентном уровне. Возможно, часть радикалов образуется из молекул бензола в неравновесных состояниях, которые дифенилоксазолом и *n*-терфенилом не перехватываются. Измеренный по расходу ДФПГ квантовый выход свободных радикалов из бензола равен  $2 \cdot 10^{-3}$ , т. е. приблизительно на три порядка больше выхода деструкции полимера. По-видимому, образующиеся радикалы обладают в этом смысле очень малой активностью.

Авторы благодарят Х. С. Багдасарьяна за внимание к работе.

### Выводы

1. Фотодеструкция ПММА в бензольных растворах под действием света с  $\lambda = 254 \text{ нм}$ , поглощаемого практически полностью растворителем, происходит в результате взаимодействия ПММА с радикалами, образующимися при облучении бензола.

2. Возможно образование радикалов из молекул бензола, находящихся не на флуоресцентном уровне, а в неравновесных состояниях.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
27 V 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Charlesby, D. K. Thomas, Proc. Roy. Soc., 269, 105, 1962.
2. J. H. Bazeendale, N. Bridge, J. Chem. Phys., 59, 783, 1955.
3. M. Furst, H. Kallmann, Phys. Rev., 79, 857, 1950.
4. В. А. Кронгауз, Докл. АН СССР, 155, 658, 1964.
5. В. А. Кронгауз, Диссертация, 1966.

УДК 678.675:678.01:54

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ИМИДИЗАЦИИ ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

*Е. Ф. Федорова, Н. А. Адррова, В. В. Кудрявцев,  
Е. И. Покровский, М. М. Котон*

Для создания материалов с высокой термической устойчивостью и другими цennыми свойствами широко используются полимеры класса ароматических полиимидов [1].

Полимеры этого класса получаются двухстадийным методом синтеза:

