

получали поливом из раствора в хлороформе на пластиинки из NaCl. Нерастворимые продукты термолиза растирали в агатовой ступке с вазелиновым маслом и затем регистрировали ИК-спектры суспензий, помещенных между пластиинками из NaCl.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
15 VII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Б. Долгоплоск, А. Алиев, П. М. Валецкий и др., Рефераты докладов и сообщений XI Менделеевского съезда, «Наука», 1975, т. 2, стр. 178.
2. А. С. Рамш; Е. А. Сидорович, С. Б. Долгоплоск, В. В. Коршак, П. М. Валецкий, А. И. Марей, Докл. АН СССР, 221, 361, 1975.
3. М. Кубера, J. Lanikava, J. Polymer Sci., 59, 79, 1962.
4. И. А. Меткин, К. Б. Пиогровский, Каучук и резина, 1974, № 5, 15.
5. А. И. Гамзазаде, В. В. Родз, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 1773, 1975.
6. А. И. Гамзазаде, С. А. Павлова, В. В. Родз, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 1753, 1975.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 28.
8. Там же, стр. 106.
9. И. А. Меткин, К. Б. Пиогровский, Ж. прикл. химии, 46, 1749, 1973.

---

УДК 541.64 : 543.422.27 : 547.572

### ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И ВРЕМЯ ЖИЗНИ БЕНЗОФЕНОНА В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

Куценова А. В., Карпухин О. Н.

Фотохимическое поведение бензофенона (БФ) в различных растворителях — донорах водорода — изучено достаточно подробно. Доказано, что БФ в возбужденном состоянии отрывает атом водорода от молекулы растворителя, причем химически активным состоянием при фотовосстановлении БФ является нижнее триплетное состояние ( $\text{БФ}^{\text{r}}$ ) [1—5]. Определен квантовый выход расходования БФ и в некоторых растворителях — собственное время жизни  $\text{БФ}^{\text{r}}$ , константы скорости отрыва атома водорода и тушения триплетного состояния [1—6]. Для определения абсолютных значений констант скорости этих процессов используется метод импульсного фотолиза [5, 7].

Таким образом, фотовосстановление БФ может быть использовано в качестве модельной реакции для изучения влияния полимерной матрицы на реакционную способность возбужденных молекул.

В настоящей работе эта модель использована для сравнения реакционной способности  $\text{БФ}^{\text{r}}$  по отношению к молекуле ПММА в жидкой и твердой фазах.

В работе использовали ПММА, изготовленный комбинатом «Оргстекло» с молекулярной массой 160 000; содержание мономера 1% (концентрацию мономера оценивали по УФ-спектрам поглощения [8]).

БФ марки х.ч. очищали двукратной перекристаллизацией из спирта. Бензол марки «для УФ-спектроскопии» применяли без дополнительной очистки.

Пленки полимера с добавками БФ готовили выливанием раствора на стеклянную поверхность. Мольный коэффициент поглощения БФ в пленке  $\varepsilon_{254} = -2 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$  хорошо согласуется с литературным значением [9]. Обезгаживание растворов полимера в бензole проводили путем трехкратного повторения цикла замораживание — откачивание ( $10^{-3} \text{ torr}$ ) — размораживание. Для удаления кисло-

рода из полимерных пленок применяли трехкратное повторение цикла: прогрев при  $50^\circ$  в течение 15 мин.— откачивание до  $10^{-6}$  тор; после последнего цикла кювету с образцом заполняли гелием (100 тор).

Измерение времени жизни  $\text{БФ}^*$  проводили по изменению спектров поглощения после импульсного фотовозбуждения длительностью 2,5 мксек\*. В качестве источника возбуждающего света использовали ксеноновую лампу с интенсивностью вспышки за время импульса порядка  $1,4 \cdot 10^{14}$  квант/см<sup>2</sup>.нм в диапазоне 220—400 нм. Пленочные образцы облучали через светофильтр УФС-5 (260—390 нм), растворы — через УФС-6 (320—370 нм). Изменение спектров поглощения регистрировали на длине волны 525 нм. На этой длине волны известны величины коэффициентов поглощения  $\text{БФ}^*$  и кетильного радикала ( $\text{БФ}'$ ) [7], который является промежуточным продуктом при фотовосстановлении  $\text{БФ}$ . При обработке экспериментальных данных брали средние значения оптической плотности по трем импульсам.

В бензольном растворе  $\text{БФ}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) оптическая плотность  $D$  после возбуждения в течение 20 мксек уменьшается за счет гибели  $\text{БФ}^*$  до некоторого уровня  $D_\infty$ , определяемого концентрацией образующихся кетильных радикалов, время жизни которых в условиях эксперимента значительно превышает время жизни  $\text{БФ}^*$ . Быстрое уменьшение оптической плотности удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью

$$D - D_\infty = (D_0 - D_\infty) e^{-kt}, \quad (1)$$

где  $D_0$  — оптическая плотность в некий начальный момент времени ( $t=0$ ) после вспышки,  $D$  — оптическая плотность в момент времени  $t$ ,  $k$  — константа гибели  $\text{БФ}^*$ .

В чистом бензоле величина  $k=k_0=1,6 \cdot 10^5$  сек<sup>-1</sup>, что согласуется с известными данными о времени жизни  $\text{БФ}^*$  в бензоле  $1 \cdot 10^{-5}$  ( $\pm 50\%$ ) сек. [7]. В присутствии полимера время жизни  $\text{БФ}^*$  уменьшается за счет реакции  $\text{БФ}^*$  с полимером; соответственно константа скорости его гибели увеличивается линейно

$$k = k_0 + k_r [\text{ПММА}], \quad (2)$$

где  $k_0$  — константа скорости дезактивации  $\text{БФ}^*$ ,  $k_r$  — константа скорости химического взаимодействия  $\text{БФ}^*$  с ПММА.

Из рис. 1 видно, что уравнение (2) удовлетворительно выполняется; из наклона находим величину  $k_r = 10^6$  л/моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>.

В полимерной матрице время жизни  $\text{БФ}^*$  и  $\text{БФ}'$ , по-видимому, сравнимы, поэтому полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой изменения оптической плотности (рис. 2, а) отличается от прямой, и на этой зависимости не удается выделить стационарного участка, на котором можно было бы пренебречь расходованием кетильного радикала.

Форма кинетической кривой изменения оптической плотности  $\lg(D/D_0) - t$  не зависит от начальной концентрации  $\text{БФ}^*$ , которая может варьироваться за счет изменения энергии возбуждающей вспышки, что свидетельствует о формально линейном законе гибели как  $\text{БФ}^*$ , так и кетильного радикала  $\text{БФ}'$  (константа скорости гибели  $\text{БФ}' - k_1$ ).

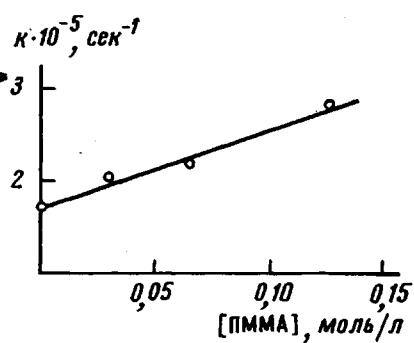
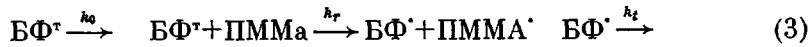


Рис. 1. Зависимость константы скорости гибели триплетного состояния  $\text{БФ}$  от концентрации полимера в растворе бензола; концентрация  $\text{БФ}$   $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л

\* Авторы благодарны В. А. Кузьмину за предоставленную возможность проведения измерений на установке импульсного фотовозбуждения.

Полученные результаты могут быть на количественном уровне описаны следующей кинетической схемой:



Причиной формального линейного закона гибели  $\text{БФ}^{\cdot}$  может быть реакция его клеточного взаимодействия с радикалом матрицы. В пользу такого объяснения свидетельствуют полученные нами данные о малой вероятности выхода свободной валентности в объем образца, измеренной по сопоставлению скоростей расходования в данном процессе  $\text{БФ}^{\cdot}$  и ста-

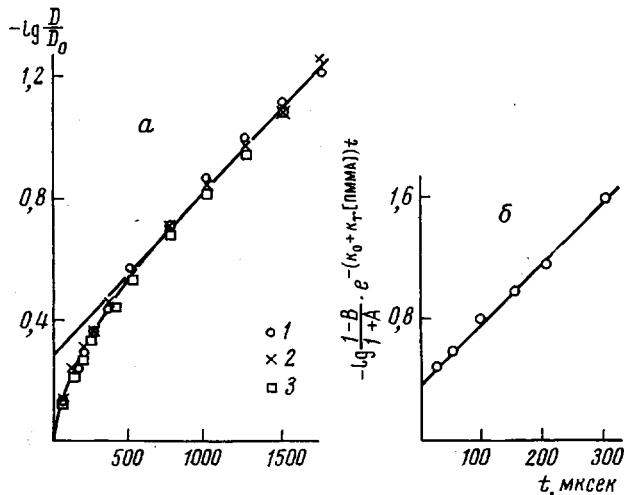


Рис. 2. *a* – Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой изменения оптической плотности в пленке ПММА, содержащей  $7 \cdot 10^{-2}$  моль/л БФ; отношение интенсивности вспышек равно 1 (1), 0,5 (2), 0,25 (3); *б* – начальный участок кинетической кривой в координатах уравнения (6) (полулогарифмическая анаморфоза)

бильного нитроксильного радикала, специально вводимого в образец [10].

Из кинетической схемы (3) следует, что оптическая плотность образца после облучения должна изменяться по следующему закону:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1}{1+A} [(1-B)e^{-(k_0+k_r[\text{ПММА}])t} + (A+B)e^{-k_t t}], \quad (4)$$

где  $A = \varepsilon_r[\text{БФ}^{\cdot}]_0/\varepsilon_t[\text{БФ}^{\cdot}]_0$ ;  $B = (\varepsilon_r/\varepsilon_t)(k_r[\text{ПММА}]/(k_0+k_r[\text{ПММА}]-k_t))$ ;  $\varepsilon_r$  и  $\varepsilon_t$  – мольные коэффициенты поглощения  $\text{БФ}^{\cdot}$  и  $\text{БФ}^{\cdot}$  на длине волн регистрации; индексом «ноль» отмечены значения концентраций при  $t=0$ . Из рис. 2, *a* видно, что полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой изменения оптической плотности при достаточно больших временах ( $>500$  мксек) становится прямой. Асимптота этой зависимости пересекает ось ординат при значении  $(D/D_0)^* = 0,54$ . Из уравнения (4) следует, что полученная форма кривой возможна только в случае, если

$$k_t < k_0 + k_r[\text{ПММА}] \quad (5)$$

Наклон асимптоты характеризует константу скорости гибели кетильных радикалов,  $k_t = 1,2 \cdot 10^3$  сек $^{-1}$ , а отсекаемый ею отрезок на оси ординат равен  $(A+B)/(A+1)$ . С использованием полученных значений  $k_t$  и  $(A+B)/(A+1)$  на рис. 2, *б* построена полулогарифмическая анаморфоза

зависимости

$$\frac{D}{D_0} - \frac{A+B}{1+A} e^{-k_t t} = \frac{1-B}{1+A} e^{-(k_0+k_r[\text{ПММА}])t} \quad (6)$$

Эта анаморфоза представляет собой прямую, наклон которой характеризует время жизни БФ<sup>т</sup>,  $k_0+k_r[\text{ПММА}] = 9,5 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ .

По данным о кинетике расходования БФ при стационарном облучении было получено, что величина квантового выхода расходования Ф БФ в ПММА равна 0,25. С использованием этой величины из схемы (3) были найдены абсолютные значения  $k_0$  и  $k_r$ :  $k_0 = 7,3 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ ,  $k_r = 180 \text{ л/моль\cdotсек}$ . В предположении, что концентрация кетильного радикала, накапливаемая за время облучения, мала ( $A \ll 1$ ), из полученных данных можно рассчитать соотношение коэффициентов поглощения  $\varepsilon_R/\varepsilon_T$

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_R}{\varepsilon_T} &= \frac{k_0 + k_r[\text{ПММА}] - k_t}{k_r[\text{ПММА}]} \left( \frac{D}{D_0} \right)^* = \\ &= \frac{1}{\Phi} \left( \frac{D}{D_0} \right)^* \left( 1 - \frac{k_t}{k_0 + k_r[\text{ПММА}]} \right) = 2 \end{aligned} \quad (7)$$

Этот результат согласуется с известными данными о значениях  $\varepsilon_R = 7 \cdot 10^3 \text{ л/моль\cdotсек}$  и  $\varepsilon_T = (6 \pm 3) \cdot 10^3 \text{ л/моль\cdotсек}$  [7].

Абсолютные концентрации БФ<sup>т</sup>, рассчитанные по оптической плотности образцов и приведенному значению  $\varepsilon_T$ , соответствуют квантовому выходу образования БФ<sup>т</sup>, близкому к единице.

Оба эти результата подтверждают правильность проведенных выше расчетов.

Таким образом, при переходе от жидкой фазы к твердой более чем на порядок возрастает собственное время жизни БФ в триплетном состоянии, а константа скорости химического взаимодействия БФ<sup>т</sup> с молекулой ПММА уменьшается более чем на три порядка.

Ранее наблюдалось подобное уменьшение констант скорости ряда бимолекулярных реакций при переходе от растворов полимеров к твердой полимерной матрице [11, 12], однако в изученной нами системе наблюдаемое уменьшение реакционной способности нельзя объяснить затруднением сближения реагирующих частиц в твердой фазе, так как одна из реагирующих частиц БФ в течение своего времени жизни находится в непосредственном контакте с другим реагентом — макромолекулой полимера, в среде которого БФ находится. Это свидетельствует о том, что наблюдаемое явление связано с влиянием подвижности матрицы, в которой протекает реакция, на эффективность протекания этой реакции.

Авторы благодарят Ю. Е. Борисевича и А. С. Татиколова за помощь в проведении измерений на установке импульсного фотовозбуждения.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 VIII 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Pitts, R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald, R. B. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1068, 1959.
2. W. M. Moore, G. S. Hammond, R. P. Foss, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2789, 1961.
3. G. S. Hammond, W. P. Baker, W. M. Moore, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2795, 1961.
4. W. M. Moore, M. Ketchum, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1368, 1962.
5. A. Becket, G. Porter, Trans. Faraday Soc., 59, 2039, 1963.
6. A. Charlesby, G. S. Grace, F. B. Pilkington, Proc. Roy. Soc., 268, 205, 1962.
7. J. A. Bell, H. Linschitz, J. Amer. Chem. Soc., 85, 528, 1963.
8. M. Warnock, P. Gardner, J. Appl. Polymer Sci., 12, 2325, 1968.
9. H. Tuippo, Молекулярная фотохимия, «Мир», 1967, стр. 57.

10. О. Н. Карпухин, А. В. Кузенова, Высокомолек. соед., A19, № 5, 1977.
11. О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., A13, 22, 1971.
12. Е. В. Быстрицкая, О. Н. Карпухин, Докл. АН СССР, 221, 1100, 1975.

УДК 541.64 : 547.419.6

## СИНЕРГИЗМ ТОРМОЗЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛЬНОГО ИНГИБИТОРА С ДИБУТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ ЦИНКА В ИНИЦИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Гервич Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т.

Явление синергизма действия ингибиторов наблюдали и изучали при проведении окисления в режиме автоокисления, когда главным источником радикалов была накапливающаяся гидроперекись [1]. В этом случае более интенсивное ингибирование смесью ингибиторов замедляет накопление гидроперекиси, снижает среднюю скорость инициирования в присутствии ингибиторов, что приводит к увеличению периода индукции. Для цепной не-разветвленной реакции, например радикальной полимеризации, синергизм действия ингибиторов не наблюдали [2]. В настоящем исследовании мы обнаружили новый случай синергизма — синергизм действия двух ингибиторов при инициированном окислении полимера, когда скорость инициирования в ходе опыта постоянна и, следовательно, синергизм не связан с автокаталитическим характером окисления. Опыты проводили с изотактическим полипропиленом (ПП), инициатором служила перекись кумиля (ПК), ингибирующими системами — смеси дигидротиоокарбамата цинка (BZn), *турс*-1,4-(2-метил-5-трет.бутил-4-оксифенил)бутана (TCA) и тетраметилтиурамдисульфида (ТД).

Обзор работ по тормозящему действию смесей ингибиторов, в том числе и содержащих серу, при окислении полимеров содержится в статье [3]. Синергизм действия смеси TCA+BZn наблюдался при термоокислительной деструкции *цис*-1,4-изопренового каучука [4].

ПП, ПК и BZn очищали по методике [5]. TCA и TD синтезированы и очищены в НИИХИМполимер. Образцы, содержащие ПК, BZn, TCA и TD, готовили по методике, описанной ранее [5]. Кинетические кривые поглощения кислорода снимали на манометрической установке. Суммарная концентрация компонентов смесей была постоянной и составляла  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/кг. В случае смеси BZn+TCA за период торможения принимали время, за которое поглощалось  $8.5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг кислорода  $\tau_{8.5 \cdot 10^{-2}}$ . Концентрацию ингибиторов определяли спектрофотометрически, экстрагируя их из полимера гептаном. Концентрацию BZn измеряли по полосе  $\nu = 38\ 000\ \text{см}^{-1}$ ,  $(\varepsilon = 3.1 \cdot 10^4\ \text{л}/\text{моль}\cdot\text{см})$ , учитывая при этом вклад от ПК (при  $\nu = 38\ 000\ \text{см}^{-1}$ ,  $\varepsilon = -280\ \text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$ ). Для контроля ту же скорость измеряли по поглощению в видимой области спектра: после обработки раствора BZn водным раствором  $\text{CuSO}_4$  BZn количественно переходит в  $\text{BCu}$  с полосой поглощения  $\nu = 21\ 000\ \text{см}^{-1}$ ,  $\varepsilon = -1.1 \cdot 10^4\ \text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$  [5]. Концентрацию TCA измеряли на частоте  $35\ 000\ \text{см}^{-1}$  ( $\varepsilon = -6.0 \cdot 10^3\ \text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$ ), учитывая скорость расходования BZn на этой частоте ( $\varepsilon = -1.5 \cdot 10^4\ \text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$ ).

Результаты измерения периодов торможения  $\tau$  при инициированном окислении ПП в присутствии смеси BZn+TCA и с каждым из них в отдельности представлены на рисунке. Оказалось, что зависимость  $\tau$  как от концентрации BZn, так и TCA линейна в интервале концентраций  $0 - 3 \cdot 10^{-3}$  моль/кг. При совместном введении BZn и TCA период торможения больше, чем  $\tau_{\text{BZn}} + \tau_{\text{TCA}}$ , и при соотношении BZn:TCA=2:1 наблюдается увеличение периода торможения в ~2 раза по сравнению с  $\tau_{\text{BZn}} + \tau_{\text{TCA}}$ . Этот факт указывает на то, что вместе TCA+BZn обрывают в полимере больше