

Проведение электролиза при  $\varphi < -1,8 \text{ в}$  не приводит к образованию полимера, а при  $\varphi \geq -2,5 \text{ в}$  вызывает выделение на поверхности катода пузырьков газа, появление которого не наблюдается в процессе электролиза раствора электролита в ДМФ при тех же потенциалах.

Методом газовой хроматографии установлено, что выделяющийся в процессе электролиза ММА газ состоит в основном из приблизительно равных частей метана и двуокиси углерода. Это позволяет предположить, что если в интервале потенциалов  $-1,8 \text{ -- } -2,5 \text{ в}$  одноэлектронное восстановление ММА в ДМФ приводит к образованию инициирующих полимеризацию анион-радикалов [1, 4], то при  $\varphi \geq -2,5 \text{ в}$  происходит изменение механизма восстановления на двухэлектронный, что вызывает разрушение молекулы ММА, в отличие от двухэлектронного восстановления этого мономера в протогенной среде (с потреблением двух протонов), приводящего к насыщению двойной связи [5, 6].

Институт органической химии  
АН УССР

Поступила в редакцию  
19 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. L. Funt, S. N. Bhadani, J. Polymer. Sci., A3, 4191, 1965.
2. J. W. Breitenbach, C. Srna, O. F. Olaj, Makromolek. Chem., 42, 171, 1961.
3. B. L. Funt, Macromolec. Rev., 1, 35, 1966.
4. Г. С. Шаповал, А. В. Городыский, Успехи химии, 42, 854, 1973.
5. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, «Химия», 1968, стр. 64.
6. Г. С. Шаповал, В. И. Шаповал, Укр. химич. ж., 31, 1080, 1965.

УДК 541(148+64+515)

#### О МЕХАНИЗМЕ СВЕТОСТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ СТАБИЛЬНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В КАУЧУКАХ

*Иванов В. Б., Буркова С. Г., Морозов Ю. Л.,  
Шляпинтох В. Я.*

Стабильные нитроксильные радикалы (НР) — производные 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила — являются эффективными термо- и светостабилизаторами полимеров [1]. Известно, что действие НР как термостабилизаторов связано с тем, что они реагируют в полимерах с алкильными радикалами [2, 3], причем окисление полимера начинается после расходования НР [3]. При термоокислении НР может обрывать несколько цепей, т. е. возможна регенерация НР при взаимодействии продукта превращения НР с перекисными радикалами [4]. При фотоокислении полимеров кроме химического механизма действия НР в принципе возможно также действие по механизмам тушения возбужденных состояний и экранирования. Так как НР слабо поглощает свет в области  $\lambda > 300 \text{ нм}$  ( $\epsilon < 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ ), то в образцах небольшой толщины ( $l < 10^{-2} \text{ см}$ ) экранирующее действие НР при обычных концентрациях ( $c < 10^{-4} \text{ моль/л}$ ) можно не учитывать. НР могут тушить возбужденные состояния ароматических соединений в растворах с константами скорости, близкими к диффузионным [5]. Однако неясно, какова роль этого процесса в полимерах и можно ли вообще стабилизировать полимер таким образом, так как НР в возбужденном состоянии может реагировать с полимерами, отрывая атом водорода [6].

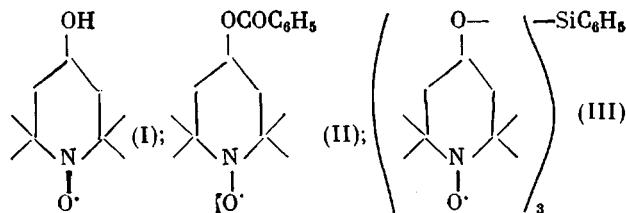
В данной работе изучена кинетика расходования НР и кинетика окисления каучука, стабилизированного НР, в условиях прямого ( $\lambda > 300 \text{ нм}$ ) и сенсибилизированного фотоокисления.

В опытах использовали образец дивинилстирольного сополимера марки ДССК-30 опытного производства Воронежского филиала ВНИИСК, полученный полимеризацией в растворе на литийорганических катализаторах, с молекулярной массой  $\sim 200\,000$ .

Полимер очищали экстракцией смесью этанола, ацетона и метилэтилкетона в течение 3 суток, а затем переосаждали этанолом из толуольного раствора. Хлороформ ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Бензил ( $C_6H_5COOC_6H_5$ ) был дважды перекристаллизован из этанола. Нитроксильные радикалы были синтезированы по методикам [7] и использованы без дополнительной очистки.

Пленки готовили на подложках из полипропилена, выливая на них раствор полимера, или вытягивая их из раствора. Необходимые добавки вводили в раствор полимера. Полученные образцы облучали светом лампы СВД-120 ( $\lambda > 300 \text{ нм}$ ) или ДРШ-1000 ( $\lambda > 400 \text{ нм}$ ). За кинетикой фотоокисления полимера следили по увеличению оптической плотности в области  $3450 \text{ см}^{-1}$  (ОН-группы [8]), за расходованием НР — по изменению величины сигнала спектров ЭПР.

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления гидроксильных групп, являющихся одним из основных продуктов фотоокисления полимера, и кинетические кривые гибели НР в образцах, стабилизированных радикалами I и II



Аналогичные кривые получены также для образца, стабилизированного НР III. Видно, что стадия быстрого окисления полимера начинается только при очень малых концентрациях НР. Известно, что НР III и другие кремнийорганические НР в полипропилене превосходят по своей эффективности соответствующие НР, не содержащие кремния. Однако оказалось, что в условиях наших экспериментов в ДССК-30 радикал III почти не отличается по эффективности от II. Таким образом, в эластомерах кремнийсодержащие НР не являются существенно лучшими светостабилизаторами, чем НР без кремния. Остается не вполне ясной причина слабого светозащитного действия НР I, так как его свойства мало отличаются от свойств НР II.

Для того чтобы выяснить возможную роль продуктов превращения НР в процессе фотоокисления полимеров, была изучена кинетика гибели НР II при облучении светом с  $\lambda > 300 \text{ нм}$  при различных начальных концентрациях радикала. Оказалось, что для всех образцов стадия быстрого окисления полимера начинается лишь после практически полного расходования НР. На рис. 2 приведена зависимость отношения периодов индукции при фотоокислении пленок, стабилизированных НР II от его концентрации. Видно, что период индукции линейно возрастает при увеличении концентрации стабилизатора в образце. Отметим, однако, что в концентрации выше  $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$  (1%) НР уже не полностью растворяется в образце, и его концентрация, определяемая методом ЭПР, становится существенно ниже расчетной. По мере повышения концентрации НР уменьшается также скорость окисления полимера после окончания периода индукции (рис. 2, кривая 2). Вероятно, это связано с тем, что в образце длительное время сохраняются продукты превращения НР, которые действуют как стабилизаторы. Механизм действия этих продуктов нельзя объяснить тем, что из них могут вновь получаться НР, так как

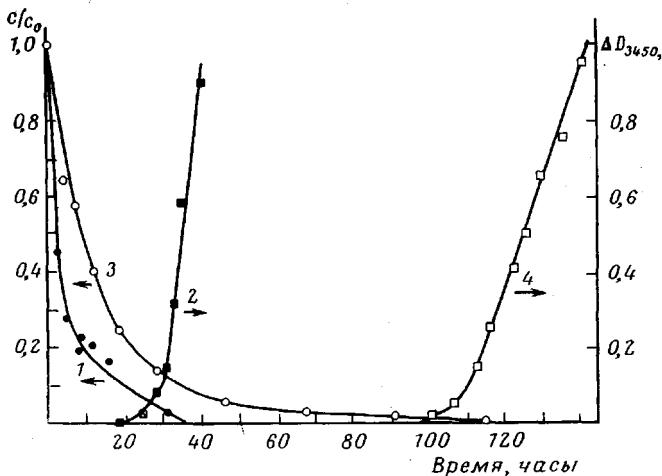


Рис. 1. Кинетические кривые расходования НР I (1) и НР II (2) и фотоокисления ДССК-30, стабилизированного НР I (3) и НР II (4). Исходная концентрация НР I —  $5 \cdot 10^{-2}$  (1, 2), НР II —  $3,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л (3, 4)

Рис. 2. Зависимость относительной величины периода индукции (1) и стационарной скорости фотоокисления (2) ДССК-30 от концентрации НР II

Рис. 3. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых расходования НР II при облучении стабилизированных образцов ДССК-30. Начальные концентрации НР II, моль/л:  $3,3 \cdot 10^{-2}$  (1),  $2,6 \cdot 10^{-2}$  (2) и  $8,2 \cdot 10^{-4}$  (3)

Рис. 4. Кинетические кривые расходования НР II при сенсибилизированном бензилом фотоокислении ДССК-30 под действием света с  $\lambda > 400$  нм. Начальные концентрации НР II —  $6,8 \cdot 10^{-3}$  (1) и  $3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л (2), бензила —  $4,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л (3); 3 — кинетическая кривая расходования бензила; 2' — кинетическая кривая расходования НР II, полученная смещением кривой 2 до совпадения начальной точки с точкой кинетической кривой 1

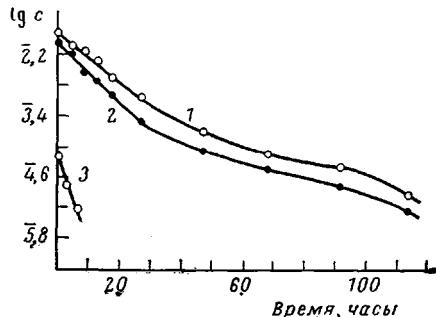


Рис. 3

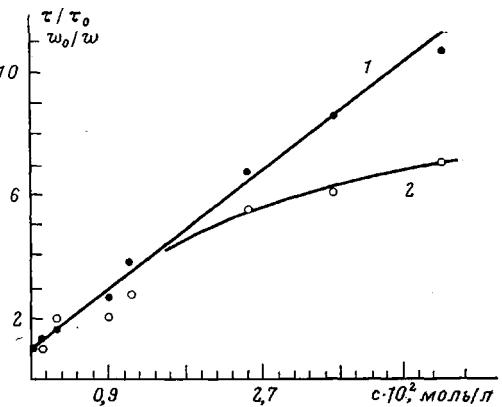


Рис. 2

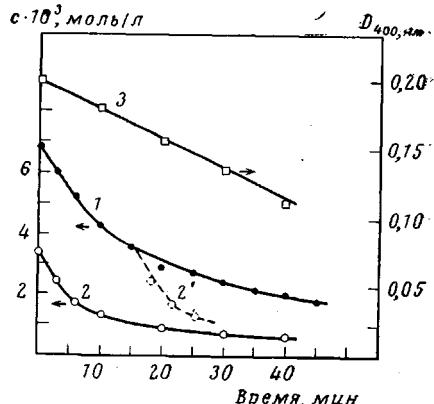
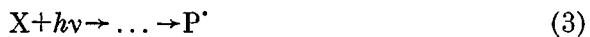


Рис. 4

концентрация НР в условиях развитого фотоокисления слишком мала ( $<10^{-4}$  моль/л) для того, чтобы НР могли действовать как стабилизаторы. Расходование НР при облучении стабилизованных образцов может быть связано с протеканием двух параллельных процессов: взаимодействия НР в электронно-возбужденном состоянии с полимером и взаимодействия НР с активными радикалами, которые образуются при действии света на примеси или хромофорные группы, содержащиеся в полимере:



На рис. 3 приведены полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых расходования НР. Видно, что в начале процесса концентрация НР уменьшается в соответствии с уравнением реакции первого порядка. В дальнейшем эффективная константа скорости расходования НР уменьшается. Как следует из сопоставления наклонов кривых 1, 2 и 3, уменьшение константы скорости расходования НР нельзя объяснить тем, что при малых концентрациях НР не все активные радикалы рекомбинируют с нитроксильными, так как константа скорости расходования НР при малой начальной концентрации (кривая 3, рис. 3) даже несколько больше, чем при больших. Последнее обстоятельство, вероятно, связано с тем, что при облучении образцов с малой концентрацией НР увеличивается концентрация продуктов окисления полимера (частица X) и относительно высок вклад процесса «сенсибилизированного» превращения НР. Таким образом, снижение эффективной константы скорости процесса расходования НР по ходу процесса, вероятно, связано с регенерацией НР. Некоторое увеличение эффективной константы скорости после длительного времени облучения может объясняться началом быстрой стадии фотоокисления полимера.

Для проверки возможности регенерации НР в данной системе мы изучили кинетику расходования НР в процессе фотосенсибилизированного окисления. На рис. 4 приведены кинетические кривые расходования радикала II при облучении образцов, содержащих  $4,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л бензила, светом с длиной волны больше 400 нм. Видно, что скорость расходования НР быстро уменьшается при увеличении времени облучения. Это замедление не связано с уменьшением скорости инициирования, так как сенсибилизатор расходуется за это время достаточно мало. Замедление не связано также с тем, что при уменьшении концентрации не все активные радикалы реагируют со стабильными. Об этом свидетельствует равенство начальных скоростей расходования НР в образцах с двумя различными концентрациями НР:  $6,8 \cdot 10^{-3}$  и  $3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Основываясь на этом, можно заключить, что НР регенерируется в этих условиях. Следовательно, высокая эффективность НР в качестве светостабилизаторов полимеров связана с тем, что они могут обрывать несколько цепей, возникающих в процессе фотоокисления. Этот эффект значительно превосходит сенсибилизирующее действие НР, связанное с их превращением под действием света. Сам процесс регенерации НР в кинетическом смысле, вероятно, представляет собой обрыв цепи [4] и, таким образом, способствует повышению эффективности светостабилизирующего действия НР.

В концентрации  $6,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л НР II уменьшает скорость накопления гидроксильных групп (основных кислородсодержащих продуктов деструкции) в 4 раза, а в концентрации  $3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л — в 2 раза. В то же время начальная скорость расходования НР не зависит от его

концентрации. Это свидетельствует о том, что в данных условиях все активные радикалы погибают в реакциях с нитроксильными, однако при изменении концентрации НР меняется длина цепи окисления. Если предположить, что скорость расходования НР равна скорости инициирования в этой системе, то в условиях эксперимента длина цепи при сенсибилизированном бензилом окислении каучука уменьшается с 16 до 9 при концентрации НР  $3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л и до 5 при концентрации НР  $6,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Из этих данных следует также, что в условиях сенсибилизированного окисления НР действуют практически по химическому механизму, так как увеличение начальной концентрации НР и изменение концентрации НР по ходу процесса практически не влияет на скорость расходования сенсибилизатора (а следовательно, и на скорость инициирования), но в присутствии НР значительно снижается скорость окисления полимера.

Выражаем благодарность А. Б. Шапиро за предоставленные образцы стабильных нитроксильных радикалов и участие в обсуждении результатов работы.

Институт химической  
физики АН СССР  
Научно-исследовательский институт  
резиновых и латексных изделий

Поступила в редакцию  
1 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Шапиро, Л. П. Лебедева, В. И. Сускина, Г. Н. Антипина, Л. Н. Смирнов, П. И. Левин, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., A15, 2673, 1973.
2. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A16, 2313, 1974.
3. М. Б. Нейман, Успехи химии, 33, 28, 1964.
4. Ю. Б. Шилов, Р. М. Батталова, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 207, 388, 1972.
5. А. Л. Бучаченко, Оптика и спектроскопия, 22, 554, 1967.
6. А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 44, 2171, 1975.
7. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970, стр. 190, 191, 208.
8. S. W. Beavan, D. Phillips, Europ. Polymer J., 10, 593, 1974.

---

УДК 541.64:539.3:534.8

#### ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ И КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА СКОРОСТЬ ЗВУКА В ПЛЕНКЕ ПОЛИКАРБОНАТА

Перепечко И. И., Проказов А. В., Тарасов А. М.,  
Гумен Р. Г.

Несмотря на широкое использование в современной промышленности пленок поликарбоната (ПК), особенности их вязкоупругих свойств еще мало изучены; кроме того, в литературе почти нет данных о влиянии ориентации и кристалличности на эти свойства. Поэтому мы попытались средствами акустической спектроскопии провести сравнительное изучение одной из характеристик (скорости звука) вязкоупругого поведения аморфной и кристаллической пленок ПК в изотропном и ориентированном со-