

ориентироваться только молекулы растворителя, заполняющие первый монослой вокруг полимерной цепи. Отметим, что в случае гибкоцепных полимеров величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ перестает зависеть от z_s при значениях $z_s \approx 10$.

Считая, что все молекулы в монослое ориентированы относительно полимерной цепи и используя табличные значения β_1 и β_2 [18], мы определили величину $\cos^2\theta$ по начальному наклону зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ от z_s , используя соотношение (3). Для $\cos^2\theta$ получили значения, равные 0,31 для системы поливинилбутирил — фенол, 0,31 для системы поливинилформаль — фенол и 0,30 для системы поливинилэтилалльформаль — фенол. Как и следовало ожидать, значения $\cos^2\theta$ оказались близкими к величинам, полученным для систем, содержащих гибкоцепные макромолекулы.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
28 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, Докл. АН СССР, 153, 1062, 1963.
2. E. V. Fisman, A. K. Dadivianian, J. Polymer Sci., C 16, 1001, 1967.
3. A. K. Dadivianian, Polymer Preprints, 16, 654, 1975.
4. Э. В. Фрисман, В. И. Андрейченко, Высокомолек. соед., 4, 1559, 1962.
5. Т. И. Гармонова, Вестник Ленинградского ун-та, серия физич., химич., 1962, № 22, 72.
6. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Л. Е. Де-Милло, Е. Н. Ростовский, Высокомолек. соед., 6, 384, 1964.
7. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Высокомолек. соед., 6, 341, 1966.
8. A. N. Gent, T. H. Kuang, J. Polymer Sci., 9, A-2, 927, 1971.
9. M. Fukuda, G. L. Wilkes, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1417, 1971.
10. С. А. Агранова, С. Я. Френкель, В. И. Черняков, Высокомолек. соед., A13, 2460, 1971.
11. M. H. Liberman, L. C. Debolt, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 12, A-2, 187, 1974.
12. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., Б16, 28, 1974.
13. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Ю. А. Бессонов, А. И. Подлесная, Л. В. Адамова, М. В. Цилиноткина, А. И. Королева, Высокомолек. соед., A13, 2454, 1971.
14. А. Н. Адамян, А. В. Геворкян, Ученые записки Ереванского государственного ун-та, 3, 53, 1975.
15. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
16. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z, 101, 248, 1942.
17. А. К. Дадиванян, В. Х. Гарифян, Ж. А. Саркисян, В. М. Асланян, Высокомолек. соед., A17, 745, 1975.
18. H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, «Springer», 1952.

УДК 541.(64 + 14)

ВЛИЯНИЕ ЭКСИМЕРОВ НА ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ФОТОХИМИЮ ПОЛИСТИРОЛА

Пивоваров А. П.

В растворах таких полимеров, как полистирол, поливинилнафталин, поливинилкарбазол и других наблюдается одновременно мономерная и эксимерная флуоресценция [1, 2].

Мономерная флуоресценция представляет собой обычный излучательный переход возбужденного хромофора в основное состояние и поэтому ее спектр совпадает со спектром флуоресценции низкомолекулярных аналогов.

Эксимерная флуоресценция в таких полимерах возникает в результате излучательной дезактивации так называемых эксимеров, т. е. пар, образовавшихся при взаимодействии возбужденного хромофора с невозбужденным. Спектр ее не имеет колебательной структуры и сдвинут в сторону больших длин волн по отношению к спектру мономерной флуоресценции. Поэтому возбужденный уровень эксимера расположен ниже синглетного уровня отдельного возбужденного хромофора. Например, для ПС максимум в спектре мономерной флуоресценции приходится на $\lambda = 280 \text{ нм}$, а для эксимерной — 328 нм .

В твердой фазе для таких полимеров наблюдается только эксимерная флуоресценция, а мономерная — отсутствует. Это может служить указанием на то, что энергия возбужденных хромофоров полностью мигрирует к местам, благоприятным для образования эксимеров.

Поэтому в таких полимерах эксимеры можно рассматривать как эффективные ловушки энергии возбуждения и естественно допустить, что они влияют на процессы внутри- и межмолекулярного переноса энергии возбуждения и на фотопревращения.

Цель настоящей работы — исследование влияния эксимеров на процессы миграции энергии возбуждения и на фотохимические превращения в ПС.

Было исследовано тушение эксимерной флуоресценции блочного ПС добавками различных светостабилизаторов.

Тушение флуоресценции донора, обусловленное переносом энергии возбуждения на акцептор в результате диполь-дипольных индуктивно-резонансных взаимодействий описывается следующим уравнением [3]:

$$\frac{L}{L_0} = 1 - 2qe^q \int_q^\infty e^{-x^2} dx \quad (1)$$

Здесь L_0 — интенсивность флуоресценции донора в отсутствие, L — в присутствии акцептора; q — безразмерный параметр переноса, определяемый из экспериментальных данных согласно выражению

$$q = \frac{\Phi^2}{(2\pi n)^2} \sqrt{\bar{\alpha}c}, \quad (2)$$

где Φ^2 — фактор ориентации, учитывающий взаимное расположение диполей донора и акцептора; n — показатель преломления среды; c — концентрация акцептора ($\text{молекул}/\text{см}^3$); $\bar{\alpha}$ — интеграл перекрывания спектра флуоресценции донора $f(\lambda)$ со спектром поглощения акцептора $\epsilon(\lambda)$, который рассчитывается из соотношения

$$\bar{\alpha} = \int f(\lambda) \epsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (3)$$

При этом спектр флуоресценции донора нормирован к единице, т. е. $\int f(\lambda) d\lambda = 1$.

На рис. 1 представлена теоретически рассчитанная по уравнению (1) кривая тушения флуоресценции донора и экспериментальные точки тушения эксимерной флуоресценции ПС для разных концентраций 2-окси-4-метоксибензофенона. Для расчета параметра переноса были приняты следующие значения входящих в него величин $\Phi^2 = 2/3$; $n = 1,6$; $\varphi = 0,09$; $\bar{\alpha} = 1,27 \cdot 10^{-35} \text{ см}^6$.

Из рис. 1 видно, что тушение эксимерной флуоресценции ПС в пределах экспериментальной погрешности строго описывается теорией индуктивного резонанса в довольно широком диапазоне изменения q .

Тем не менее, эти данные ничего не говорят нам о природе донора.

Дело в том, что для 2-окси-4-метоксибензофенона в ПС выполняются необходимые условия для индуктивно-резонансного переноса как с эксимерами, так и с мономерами. Тем более, что интегралы перекрывания для

мономерной флуоресценции ($\bar{\alpha}_m = 1,24 \cdot 10^{-35} \text{ см}^6$) и эксимерной ($\bar{\alpha}_e = 1,27 \cdot 10^{-35} \text{ см}^6$) почти равны.

Поэтому наблюдаемое тушение эксимерной флуоресценции ПС 2-окси-4-метоксибензофеноном может быть результатом переноса энергии как с эксимеров, так и с мономеров при условии эффективной миграции энергии возбуждения с невзаимодействующих фенильных колец на эксимеры.

Для выяснения этого вопроса было исследовано тушение эксимерной флуоресценции ПС различными светостабилизирующими добавками при одинаковой концентрации их ($0,0476 \text{ моль/л}$). Для всех добавок были рассчитаны согласно уравнению (3) интегралы перекрывания в области мономерной и эксимерной флуоресценции ПС. Результаты представлены

на рис. 2, из которого видно, что между интенсивностью эксимерной флуоресценции ПС и интегралами перекрывания добавок в области мономерной флуоресценции $\bar{\alpha}_m$ корреляция гораздо слабее, чем между $\bar{\alpha}_e$ и L/L_0 . Это означает, что исследованные добавки способны тушить главным образом эксимеры, а не обычные хромофоры ПС, по крайней мере при концентрациях $c \leq 0,0476 \text{ моль/л}$.

Таким образом, эти данные позволяют уточнить основной вывод нашей предыдущей работы [4]. Механизм светозащитного действия производных бензофенона и бензотриазола заключается в индуктивно-резонансном переносе энергии с эксимеров на светостабилизаторы.

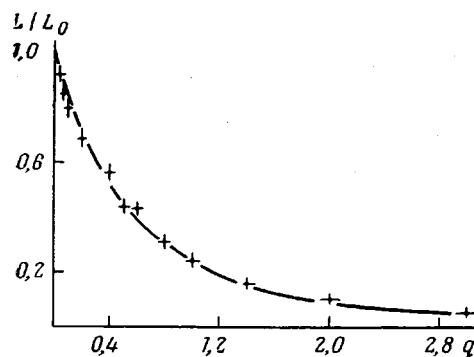
Рис. 1. Тушение эксимерной флуоресценции ПС 2-окси-4-метоксибензофеноном. Сплошная кривая — теоретическая зависимость согласно уравнению (1); точки — экспериментальные данные

билизаторы. Это согласуется с выводами работы [5], в которой изучался перенос энергии с ПС на сцинтилляторы.

Отметим, что известная из практики высокая светозащитная эффективность добавки Иргастаб 2002 при обычных концентрациях 0,1 вес. % объясняется в работе [6] переносом энергии возбуждения с полимеров на этот светостабилизатор. Однако наши данные противоречат такому предположению, так как даже при концентрациях ~ 1 вес. % квантовый выход переноса энергии на Иргастаб 2002 равен 0,05, в то время как для 2-окси-4-метоксибензофенона он равен 0,76. Поэтому данный светостабилизатор не может быть эффективным акцептором энергии синглетного возбуждения полимера (ПС) и механизм его защитного действия иной.

Следует также отметить, что экспериментальное тушение эксимерной флуоресценции немного эффективнее, чем следует из теории, так как значения параметра переноса q для совмещения с теоретической зависимостью были умножены на коэффициент 1,33 (рис. 1). Это можно объяснить тем, что добавки, вводимые в полимер, распределяются в нем не хаотически, а с определенной ориентацией около макромолекул, как показано в работе [7] для ПС. Поэтому вместо величины для фактора ориентации $\Phi^2 = \frac{2}{3}$, которая взята в предположении хаотического взаимного расположения диполей донора и акцептора, следует выбрать другое значение.

Фотохимические превращения исследовали на тонких пленках $\delta \sim 1,4 \text{ мкм}$ блочного ПС при монохроматическом облучении ($\lambda = 254 \text{ нм}$, $I_0 = 10^{16} \text{ квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$). Измеряли необратимое уменьшение эксимерной флуоресценции (рис. 3, а, б, кривая 1). Кроме этого измеряли увеличение оптической плотности на $\lambda = 270 \text{ нм}$ (рис. 3, а, б, кривая 2), которая пропорциональна концентрации CO-групп в ПС. Отметим, что кривая



Таким образом, эти данные позволяют уточнить основной вывод нашей предыдущей работы [4]. Механизм светозащитного действия производных бензофенона и бензотриазола заключается в индуктивно-резонансном переносе энергии с эксимеров на светостабилизаторы.

Отметим, что известная из практики высокая светозащитная эффективность добавки Иргастаб 2002 при обычных концентрациях 0,1 вес. % объясняется в работе [6] переносом энергии возбуждения с полимеров на этот светостабилизатор. Однако наши данные противоречат такому предположению, так как даже при концентрациях ~ 1 вес. % квантовый выход переноса энергии на Иргастаб 2002 равен 0,05, в то время как для 2-окси-4-метоксибензофенона он равен 0,76. Поэтому данный светостабилизатор не может быть эффективным акцептором энергии синглетного возбуждения полимера (ПС) и механизм его защитного действия иной.

Следует также отметить, что экспериментальное тушение эксимерной флуоресценции немного эффективнее, чем следует из теории, так как значения параметра переноса q для совмещения с теоретической зависимостью были умножены на коэффициент 1,33 (рис. 1). Это можно объяснить тем, что добавки, вводимые в полимер, распределяются в нем не хаотически, а с определенной ориентацией около макромолекул, как показано в работе [7] для ПС. Поэтому вместо величины для фактора ориентации $\Phi^2 = \frac{2}{3}$, которая взята в предположении хаотического взаимного расположения диполей донора и акцептора, следует выбрать другое значение.

Фотохимические превращения исследовали на тонких пленках $\delta \sim 1,4 \text{ мкм}$ блочного ПС при монохроматическом облучении ($\lambda = 254 \text{ нм}$, $I_0 = 10^{16} \text{ квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$). Измеряли необратимое уменьшение эксимерной флуоресценции (рис. 3, а, б, кривая 1). Кроме этого измеряли увеличение оптической плотности на $\lambda = 270 \text{ нм}$ (рис. 3, а, б, кривая 2), которая пропорциональна концентрации CO-групп в ПС. Отметим, что кривая

накопления числа разрывов макромолекул в ПС симбатна кривой накопления СО-групп.

Кинетическая обработка кривой 1 рис. 3, а показывает, что она не описывается простыми зависимостями, характерными для реакций первого или второго порядка.

Необратимое уменьшение эксимерной флуоресценции при облучении связано с фотохимическими превращениями в полистироле [4, 8]. Как показано на рис. 3, а, б, оно сопровождается накоплением фотопродуктов,

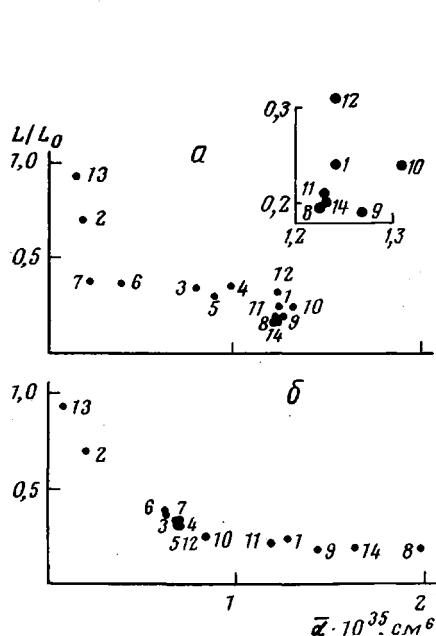


Рис. 2

Рис. 2. Связь между эксимерной флуоресценцией полистирола и интегралами перекрытия в области мономерной (а) и эксимерной (б) флуоресценции для различных добавок:

1 — 2-окси-4-метоксибензофенон; 2 — 2,4-диокси-1,5-диоктадиеноилбензол; 3 — 3-окси-4-октадиенилфениловый эфир карбозоксиметанола; 4 — 2-окси-4-этоксифенилпентан; 5 — 2-окси-4-(2'-окси-4'-пропоксибензоил)тиофен; 6 — 2-окси-5-хлорбензофенон; 7 — 2-окси-5-хлорбензофенон; 8 — 2-(2'-окси-4'-пропоксибензоил)тиофен; 9 — 1,4-дицисан-2,2-дифенилэтилен; 10 — 1-циан-1-карбозети-2,2-дифенилэтилен; 11 — 1-циан-1-карбозети-2-фенил-2-метилфенилэтилен; 12 — 1,4-дицисан-2-метил-2-фенилэтилен; 13 — Иргастаб 2002; 14 — 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазол

Рис. 3. а, б — Необратимое уменьшение эксимерной флуоресценции (1) и увеличение оптической плотности на $\lambda = 270 \text{ нм}$ (2) при облучении монохроматическим светом ($\lambda = 254 \text{ нм}$, $I_0 = 10^{16} \text{ квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$); в — зависимость эксимерной флуоресценции от величины оптической плотности ($\lambda = 270 \text{ нм}$) (1) и анаморфоза кривой 1 (2)

таких как СО-содержащие или спшивки и ненасыщенные связи при облучении в вакууме.

Установлено, что в облученном ПС имеет место перенос энергии возбуждения на фотопродукты. Поэтому было сделано предположение, что фотопродукты могут конкурировать с эксимерами захватом возбуждения. Это в свою очередь может привести к наблюдаемому необратимому уменьшению эксимерной флуоресценции ПС (рис. 3, а, кривая 1).

Из рис. 3, в следует, что величина $(L_0 - L)/L$ прямо пропорциональна концентрации фотопродуктов (в данном случае СО-содержащих).

Покажем, что зависимость, представленную на рис. 3, в, можно объяснить переносом энергии на эксимеры и фотопродукты по экситонному механизму.

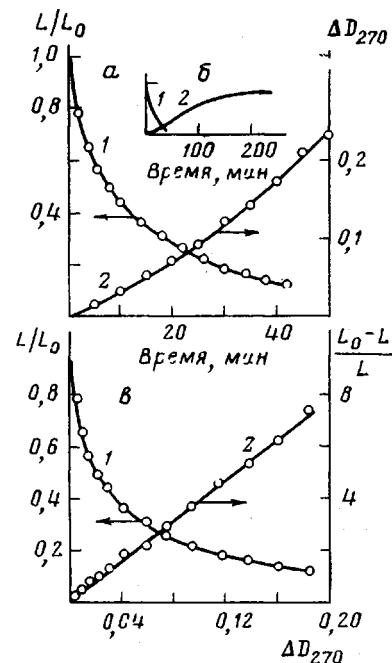


Рис. 3

Согласно экситонной теории переноса, фактор тушения для ПС можно записать так [2]:

$$Q = \frac{\eta_0 - \eta}{\eta} = nc_3(1 - F) \quad (4)$$

Здесь η_0 — квантовый выход мономерной флуоресценции в гипотетическом ПС без эксимеров; η — квантовый выход в присутствии эксимеров; n — число перескоков возбуждения за время жизни; c_3 — концентрация эксимеров (моль/моль мономера); F — вероятность возвращения экситона в точку старта; $1 - F \approx 0,66$.

Для ПС в твердой фазе $Q \gg 1$, так как $\eta \approx 0$. В присутствии тушителя, способного конкурировать с эксимерами за захват экситона, фактор тушения для эксимерной флуоресценции ПС можно записать

$$Q_3 = \frac{L_0 - L}{L} = \frac{nc(1 - F)}{1 + nc_3(1 - F)} \quad (5)$$

Здесь L_0 , L — интенсивности эксимерной флуоресценции ПС без добавки и с добавкой соответственно; c — концентрация добавки.

Так как $Q \gg 1$, то $nc_3(1 - F) \gg 1$, и выражение (5) можно приближенно записать

$$Q_3 \approx c/c_3 \quad (6)$$

Приведенная на рис. 3, в зависимость L/L_0 от концентрации СО-содержащих фотопродуктов (кривая 1) и ее анаморфоза (прямая 2) в точности соответствуют уравнению (6). Это подтверждает экситонный механизм миграции энергии на эксимеры и фотопродукты ПС.

Следует подчеркнуть, что среднеквадратичная ошибка при измерении L/L_0 не превышает 3—5 %, что позволяет надежно разделить индуктивно-резонансный и экситонный механизмы переноса.

Согласно уравнению (6), по тушению эксимерной флуоресценции ПС фотопродуктами можно оценить концентрацию мест возможного образования эксимеров c_3 , минимальное число перескоков n и минимальную длину диффузии синглетного экситона $l = a\sqrt{n}$, где a — среднее расстояние между хромофорами ПС.

При облучении ПС светом длины волны $\lambda = 254 \text{ нм}$ вначале образуются спивки и ненасыщенные связи, а единственным летучим продуктом является водород с квантовым выходом $\Phi_{H_2} = 0,043$ [9]. В присутствии O_2 образуются СО-содержащие фотопродукты типа ацетофенона (рис. 3, а, б, кривая 2) и симбатно растет число разрывов. Допустим, что каждый фотопродукт, образовавшийся при выделении одной молекулы H_2 , способен конкурировать с местами возможного образования эксимеров за захват экситона. При другом крайнем допущении предположим, что только СО-содержащие фотопродукты способны тушить синглетные экситоны. Эти предельные допущения позволяют оценить величины c_3 , n и l в следующих пределах: $c_3 = 0,1 - 0,02 \text{ моль/моль мономера}$, $n \geq 10 - 50$, $l \geq 14 - 31 \text{ \AA}$. Исходные данные для расчета: $t = 8 \text{ мин.}$; $Q_3 = 1$; $\Phi_{H_2} = 0,043$; $\delta = 1,4 \text{ мкм}$; $I_0 = 10^{16} \text{ квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$; $D_{254} = 0,25 \pm 0,01$; $\Delta D_{270} = 0,025$; $\varepsilon_{270} = 900 \text{ л/моль \cdot см}$.

Таким образом, в ПС, по-видимому, имеет место эффективный внутримолекулярный экситонный перенос энергии электронного возбуждения на места возможного образования эксимеров и на фотопродукты. В то же время перенос на светостабилизаторы протекает по менее эффективному индуктивно-резонансному механизму с эксимерами. Например, для поливинилкарбазола и внутримолекулярный перенос на места возможного образования эксимеров, и межмолекулярный на добавки происходит по экситонному механизму и для него найдено, что $c_3 = 0,001 \text{ моль/моль мономера}$, а $l = 200 \text{ \AA}$ [2].

Такое различие в механизмах миграции в этих полимерах обусловлено, по-видимому, в первую очередь существенной разницей в концентрациях мест возможного образования эксимеров. Большая концентрация их в ПС приводит к тому, что вводимые добавки не в состоянии конкурировать с местами возможного образования эксимеров за захват экситона, по крайней мере при концентрациях $c < c_0$.

С другой стороны, высокая концентрация мест возможного образования эксимеров, являющихся эффективными ловушками энергии возбуждения, возможно, является причиной высокой фотостабильности ПС.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. M. T. Vala, Ir. J. Haebig, S. A. Rice, J. Chem. Phys., 43, 886, 1965.
2. W. J. Klöpfer, J. Chem. Phys., 50, 2337, 1969.
3. М. Д. Галанин, Докторская диссертация, Москва, ФИАН, 1955.
4. А. П. Пивоваров, Т. С. Пивоварова, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., А15, 661, 1973.
5. F. Heisel, G. Laustrial, J. chim. phys. et phys-chim. biol., 66, 1895, 1969.
6. O. Cicetti, Advances Polymer Sci., 7, 1969.
7. Я. А. Терской, Кандидатская диссертация, Москва, ФИАН, 1968.
8. П. И. Селиванов, К. П. Пивоваров, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., Б14, 40, 1972.
9. N. Grassie, N. A. Weir, J. Appl. Polymer Sci., 9, 963, 1965.

УДК 541.64:547.315.322

О РОЛИ η -ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАНА В ПРОЦЕССЕ МИЦЕЛЛЯРНО-ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

Шагинян А. А., Налбандян Ю. Е., Бабаханян А. В.,

Мелконян Л. Г.

Известно, что в процессах мицеллярно-эмulsionционной полимеризации определяющая роль принадлежит мицеллам и слоям эмульгатора, состоящим из гидрофильно-гидратированного и гидрофобного участков [1], в которых локализация компонентов носит селективный характер и имеет предел насыщения. Ранее было установлено [2], что наличие η -додецилмеркаптана (ДДМ) — регулятора молекулярной массы при мицеллярно-эмulsionционной полимеризации диенов — в мицеллах ионогенного ПАВ приводит к изменению структуры мицелл, сопровождающему уменьшением удельной поверхности молекулы ПАВ в мицеллах и степени гидратации последних. Ввиду того что структура, а следовательно, и свойства мицелл крайне чувствительны к составу системы и что реакционная способность отдельных компонентов зависит от зоны их локализации в мицеллах [3], при исследовании процессов мицеллярно-эмulsionционной полимеризации необходимо учитывать взаимное влияние отдельных компонентов системы (инициатор, регулятор и др.) как на структуру мицелл, так и на место их преимущественного нахождения в мицеллах.

В настоящей работе исследовано влияние ДДМ, введенного в состав мицелл пентадецилсульфоната натрия (Е-30), на закономерности мицеллярно-эмulsionционной полимеризации хлоропрена и на зону локализации малорастворимого инициатора полимеризации — ДАК.