

Из сравнения удельных удерживаемых объемов для нормальных и соответствующих им разветвленных спиртов также можно сделать вывод о влиянии стерических факторов на процесс адсорбции: сорбционная способность целлюлозы уменьшается для ряда: нормальный, изо- и третичный спирт.

Таким образом, метод обращенной газовой хроматографии может быть использован для быстрой оценки адсорбционной способности и, следовательно, структуры поверхности целлюлозы.

Владимирский химический завод

Поступила в редакцию  
23 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кленкова, Структура и реакционная способность целлюлозы, «Наука», 1976, стр. 233.
2. В. Г. Березкин, В. Р. Алишоев, И. Б. Немировская, Газовая хроматография в химии полимеров, «Наука», 1972, стр. 253.
3. Я. И. Яшин, Физико-химические основы хроматографического разделения, «Химия», 1976, стр. 131.
4. В. А. Пальм, Введение в теоретическую органическую химию, «Высшая школа», 1974, стр. 244.
5. Современные проблемы физической органической химии, под ред. Каэн С., Стрейтвизер Э., Тафт Т., «Мир», 1967, стр. 236.
6. В. А. Пальм, Введение в теоретическую органическую химию, «Высшая школа», 1974, стр. 252.
7. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», 1967, стр. 317.
8. H. Freedman, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2900, 1961.

УДК 541(64+14):547.572

#### ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПОЛИМЕРНЫХ СРЕДАХ, ИНИЦИИРОВАННАЯ БЕНЗОФЕНОНАМИ

*Гранчак В. М., Викторова Т. И., Шерстюк В. П.,  
Дилунг И. И.*

Фотополимеризующиеся составы в настоящее время находят широкое применение на практике, в частности при получении рельефного изображения для фотохимических способов записи информации. Между тем, наши сведения о процессах, протекающих в полимерных средах, весьма ограничены. В особенности это касается первичных фотохимических реакций, лежащих в основе зарождения цепи полимеризации. Несколько подробнее изучены соответствующие процессы в растворах.

Инициаторами полимеризации в твердых матрицах часто служат ароматические карбонильные соединения, например бензофенон (БФ) и его производные. Однако в литературе мало данных, касающихся механизма их действия, к тому же они носят противоречивый характер [1, 2].

По технологическим требованиям для записи информации в качестве полимерных оснований весьма перспективными представляются гетеропечные спирторастворимые и водорастворимые полиамиды [3, 4]. В настоящей работе изложены результаты исследования механизма фотополимеризации виниловых мономеров бензофенонами в полиамидной матрице.

Исследуемые фоточувствительные составы содержали: полиамид С-6 10 г (30%-ный спиртовый раствор), БФ или его производные 0,04 г (0,5% от массы сухой пленки), акриловую кислоту 0,62 мл, диметакриловый эфир этиленгликоля (ДМЭГ) 0,64 мл, этиловый спирт 30 мл.

Полиамид С-6 с  $M=10\,000-15\,000$  был продуктом взаимодействия соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (26%), соли гексаметилендиамина и себациновой кислоты (31%) и  $\epsilon$ -капролактама (43%).

В качестве инициаторов фотополимеризации использовали БФ и его производные (четырехзамещенные). Синтез последних проводили по известным методикам. Чистоту соединений контролировали хроматографически и по температурам плавления.

Акриловую кислоту очищали по методике [5]. Диметакриловый эфир этиленгликоля ДМЭГ получали в соответствии с ТУ-6-01-843-73 и применяли без дополнительной очистки.

Приготовление пленок проводили по методике [4]. При определении гель-фракции в аппарате Сокслетта одновременно экстрагировали три идентичных образца.

Спектры поглощения пленок исследовали с помощью спектрофотометров «Specord UV VIS» и СФД-2.

Спектры поглощения БФ и его производных в изученной нами полиамидной матрице характеризуются двумя полосами поглощения в ультрафиолете — одной с максимумом в области 250 нм и второй, слабо выраженной, — в области 300–370 нм.

Бензофеноны в полиамидной матрице устойчивы, их спектры поглощения в темноте не меняются в течение продолжительного времени.

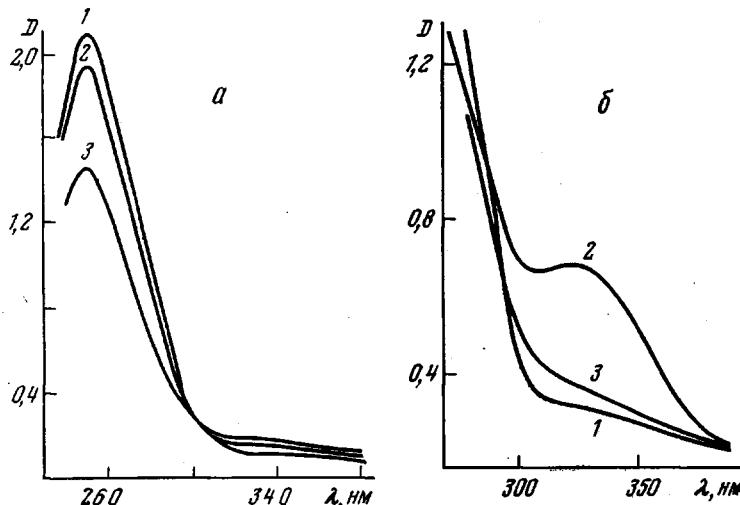


Рис. 1. Изменения в спектре поглощения БФ в полиамидных пленках при облучении.

а: 1 — до облучения, 2 и 3 — после облучения в течение 1 и 35 мин. соответственно; б: 1 — до облучения, 2 — после облучения в течение 28 мин., 3 — после 30 мин. хранения облученной пленки в темноте

Однако при облучении в спектрах обнаруживаются существенные изменения (рис. 1, а). Как следует из данных рисунка, при воздействии света происходит снижение интенсивности полосы поглощения с максимумом у  $\lambda=254$  нм и возникновение нового поглощения в области 300–380 нм. Это свидетельствует о том, что в ходе облучения происходит образование какого-то фотопродукта.

Обращает на себя внимание то, что семейство кривых поглощения, соответствующих различным промежуткам времени облучения, образуют изобистическую точку у  $\lambda=298$  нм. Подобная картина спектральных изменений наблюдается и в случае других изученных нами БФ. Хранение облученных пленок в темноте приводит к снижению интенсивности поглощения в области 300–380 нм (рис. 1, б).

Присутствие мономеров в светочувствительных пленках оказывает существенное влияние на образование рассматриваемого фотопродукта.

Проявляется это в первую очередь в значительном снижении выхода последнего в присутствии ДМЭГ (рис. 2).

С другой стороны, как следует из полученных данных, обнаруживается зависимость скорости фотополимеризации от электронной структуры молекулы ароматического кетона. В таблице приведены результаты, характеризующие светочувствительность пленок, содержащих различные производные БФ в качестве инициаторов полимеризации.

Светочувствительность определяли, исходя из полулогарифмической зависимости  $G - \lg H$ , где  $G$  — выход гель-фракции,  $H$  — соответствующая ему величина экспозиции. Величина, обратная  $H$  при определенном зна-

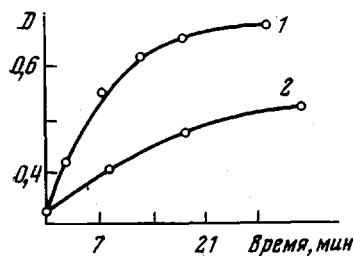


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые образования фотопродукта при облучении БФ в полiamидной пленке в отсутствие (1) и в присутствии мономера (2)

Рис. 3. Зависимость выхода гель-фракции от концентрации БФ в полимерной пленке: 1 — 4-оксибензофенон, 2 — бензофенон, 3 — 4,4'-дихлорбензофенон

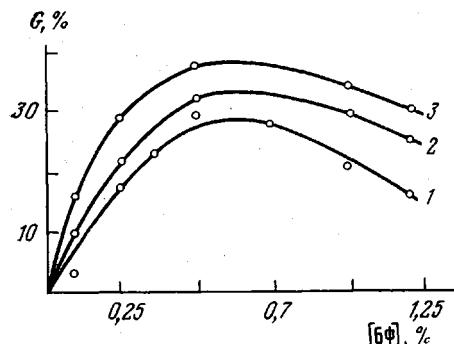


Рис. 3

Рис. 4. Влияние концентрации бензофенона на выход семипинакольных радикалов в ТГФ;  $D$  — оптическая плотность в максимуме поглощения семипинакольного радикала 545 нм

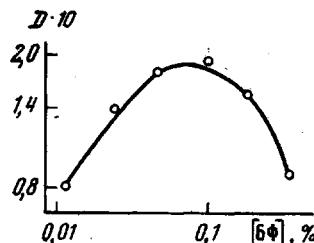


Рис. 4

чении  $G$  ( $\text{Дж}^{-1} \text{ см}^2$ ), принималась нами в качестве характеристики светочувствительности. При этом предполагали, что величина гель-фракции пропорциональна скорости фотополимеризации. В наших опытах светочувствительность определяли для пленок, в которых выход гель-фракции составлял 15 %. Из этого следует, что светочувствительность изученных нами систем увеличивается с ростом электроноакцепторной природы заместителя в молекуле БФ. Такая же зависимость была нами найдена и в растворах [6].

#### Относительная светочувствительность композиций с использованием в качестве инициаторов производных БФ

Инициатор	Относительная светочувствительность	Инициатор	Относительная светочувствительность
4-Карбоксибензофенон	2,03	4-Этилбензофенон	0,98
4,4'-Дихлорбензофенон	1,83	4-Метилбензофенон	0,95
4-Хлорбензофенон	1,33	4-Оксибензофенон	0,82
БФ	1,00 (эталон)		

С другой стороны, зависимость светочувствительности фотополимеризующихся составов от концентрации соответствующих инициаторов весьма сложная. Это видно из данных рис. 3, где гель-фракция спищего полимера в случае БФ и его 4-окси- и 4,4'-дихлорпроизводных с ростом концентрации увеличивается только до определенного значения, после которого медленно падает. Это, возможно, связано с образованием описанного выше фотопродукта, поглощающего в области 300–380 нм.

Исходя из полученных в работе результатов, рассмотрим более подробно механизм зарождения и развития цепи полимеризации.

Первичный фотохимический процесс в полимерной среде связан, по всей видимости, с гидрированием БФ или его производного. В данном случае донором водорода служит полиамид. Об этом свидетельствует уменьшение концентрации бензофенонов при их облучении, происходящее с одновременным образованием фотопродукта. Следует сказать, что последний имеет такие же спектральные характеристики, как и продукт, образующийся при облучении бензофенонов в растворах. Из этого можно заключить, что и в полимерной матрице фотопродукт является аддуктом двух семипинакольных радикалов [7].

Образующиеся в первичном процессе фотовосстановления свободные радикалы могут инициировать полимеризацию мономеров, находящихся в полимерной пленке. По всей видимости, мономеры в этом случае выступают в роли спищающих агентов, так как они способствуют образованию нерастворимого полимера. Это может быть результатом привитой полимеризации монофункционального мономера (акриловой кислоты) к полиамидным макромолекулам и спивания привитых акрилатных цепей эфирными мостиками ДМЭГ [4].

Обнаруживаемое нами ингибирующее влияние мономера на выход фотопродукта можно связать с процессами дезактивации возбужденного состояния бензофенонов мономером. Следует отметить, что аналогичная зависимость скорости фотовосстановления бензофенонов от количества мономера была нами обнаружена в растворах [8].

Учитывая то, что в полимерных матрицах диффузия молекул затруднена, можно предположить, что БФ в полиамиде находится в более или менее агрегированном состоянии. Это, возможно, связано с его ограниченной растворимостью в полимере. Действительно, как было сказано выше, после определенной концентрации инициатора происходит уменьшение выхода гель-фракции в облученной пленке. Такой эффект мы склонны связывать с тушением возбужденных молекул БФ невозбужденными, находящимися с ними в контакте, о возможности которого имеются сведения в литературе [9]. С этим полностью согласуется найденная нами аналогичная зависимость во влиянии концентрации БФ на скорость его фотовосстановления в растворе ТГФ (рис. 4). О последней мы судили по выходу семипинакольных радикалов, определенных по методике, описанной в [8]. При этом, однако, нельзя исключить возможность триплет-триплетной аннигиляции, эффективность которой должна расти с ростом концентрации инициатора.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию  
30 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цянь Бао-гун, Чиан Пин-гэн, Хоу-Ен-чиан, Высокомолек. соед., 1, 635, 1959.
2. О. Н. Карпухин, А. В. Кученова, Высокомолек. соед., А19, 1047, 1977.
3. Б. В. Коваленко, В. А. Дудяк, Е. Т. Лазаренко, О. Ф. Розум, Полиграфия, 1969, № 9, 18.
4. В. И. Глембоцкий, В. М. Тремут, Г. С. Шаповал, В. П. Шерстюк, В. Ф. Яворовская, Труды ВНИИ полиграфии, 24, 59, 1976.
5. Мономеры, под ред. В. В. Коршака, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 5.

6. В. М. Гранчак, В. П. Шерстюк, И. И. Дилунг, Теорет. и эксперим. химия, 13, 257, 1977.  
 7. P. Colman, A. Dunne, M. F. Quin, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 72, 2605, 1976.  
 8. В. М. Гранчак, В. П. Шерстюк, И. И. Дилунг, Докл. АН СССР, 235, 611, 1977.  
 9. M. W. Wolf, K. D. Legg, R. E. Brown, L. A. Singer, J. H. Parks, J. Amer. Chem. Soc., 97, 4490, 1975.

УДК 541(64+24+14)

## ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

*Буният-заде А. А., Кахраманов Н. Т.*

В работе [1] было показано, что полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) в процессе УФ-облучения претерпевает существенные изменения физико-механических свойств, в результате которого было установлено, что наиболее эффективным светостабилизатором ПЭВП является N,N'-ди- $\beta$ -нафтил-*n*-фенилендиамин.

Данная работа базируется в основном на изучении ММР ПЭВП в зависимости от времени облучения.

В качестве объекта исследования использовали ПЭВП, синтезированный на полупромышленной установке ВНИИолефин (г. Баку) с применением окиснохромовых катализаторов [2]. ПЭВП имеет кристалличность 78%, плотность 0,953 г/см<sup>3</sup>, показатель текучести расплава 0,6 г/10 мин, средневязкостную молекулярную массу  $M_n=78\,000$ .

Стабилизатор N,N'-ди- $\beta$ -нафтил-*n*-фенилендиамин вводили в ПЭВП в количестве 0,9% в процессе вальцевания при температуре 160°. Для исключения влияния режима смешения исходный продукт вальцевали при тех же условиях, что и стабилизованный.

ММР исследовали на колонне фракционирования, основанной на методе подвижного градиента температуры [3, 4] в среде декалин+бензиловый спирт в соотношении 3:2 соответственно. Процентное содержание фракций с кратными значениями ММ ( $M_n=10\,000, 20\,000$  и т. д.) находили по интегральной кривой ММР согласно методике, описанной в работе [5].

Образцы ПЭВП в виде пластинок толщиной 1,0 мм получали методом прессования при максимальной температуре 190° и удельном давлении 70 кГ/см<sup>2</sup>. Эти пластиинки подвергали УФ-облучению на стандартном приборе искусственной погоды ИП-1-3 с использованием ламп ПРК-2.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в области полос поглощения 700–2000 (призма NaCl) и 2100–45000 см<sup>-1</sup> (призма LiF).

Плотность определяли волюметрическим методом в водных растворах этилового спирта, а кристалличность рентгенографическим [6].

Дериватографический анализ осуществляли на приборе системы Паулик, Паулик и Эрдеи. Чувствительность ДТА = 1/3, навеска 200 мг, скорость нагревания 5 град/мин.

Идентифицируя данные, представленные в табл. 1, можно заметить, что наибольшие количественные изменения претерпевают фракции с  $M_n=10\,000–20\,000$ , содержание которых растет с увеличением времени экспозиции. Если содержание фракций с  $M_n \leq 40\,000$  непрерывно меняется в сторону увеличения, то фракции с  $M_n > 40\,000$  – в сторону уменьшения. Интенсивный рост содержания низкомолекулярных фракций связан с частичной деструкцией высокомолекулярных, а также, как будет показано ниже, уменьшением доли последних в растворимой части полидисперсного ПЭВП. И действительно, как видно из табл. 1, после 200-часовой экспозиции в ПЭВП исчезают фракции с  $M_n \geq 300\,000$ , а после 500-часовой – фракции с  $M_n \geq 200\,000$ . Об этом свидетельствует также уменьшение сред-