

6. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A12, 1355, 1970; Механика полимеров, 1976, № 1, 172; Труды Всесоюзной школы по реологии. Сб. Реология, полимеры и нефть, Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1977, стр. 7.
7. Е. В. Консетов, В. П. Будтов, В сб. Полимеризационные процессы, аппаратурное оформление и математическое моделирование, ОНПО «Пластполимер», 1976, стр. 41.
8. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A9, 758, 1967.
9. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
10. B. Eichinger, J. Chem. Phys., 53, 561, 1970.
11. P. Okada, H. Tanigawa, J. Polymer Sci., A3, 4294, 1965.
12. С. А. Вшивков, Кандидатская диссертация, МГУ, 1978.
13. В. П. Будтов, В сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1977, стр. 173.
14. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A20, 2675, 1978.

УДК 541(64+14)

## ФОТОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАРИЛАТА ФЕНОЛФТАЛЕИНА И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА

*Сайд-Галиев Э. Е.*

Первые работы по изучению светостойкости пленок полиарилата Ф-2 [1, 2] дали ответ на ряд вопросов, связанных с механизмом фотодеструкции, однако дальнейшего развития эти исследования не получили.

В данном сообщении приведены количественные данные по фотолизу полиарилата Ф-2 и показано влияние деструктивных процессов на изменение некоторых свойств полимера.

Исследованный образец был получен из фенолфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты методом высокотемпературной поликонденсации в  $\alpha$ -хлорнафталине [3]. Полимер имел  $[\eta]_{\text{DMSO}}^{25} = 0,48 \text{ дL/g}$ ,  $M_w = 28 \cdot 10^3$ , MMP = 2,2. Методика эксперимента описана в работе [4].

Расчет квантовых выходов летучих продуктов фотолиза полимера проводили как и ранее [4] с помощью составной формулы, основанной на уравнении Менделеева – Клапейрона, с поправкой на нормальные условия. Однако формула была переделана так, чтобы расчет вести не на единицу веса, а на единицу площади образца

$$\Phi = \frac{273,2pV \cdot \text{об. \%} \cdot N}{760(273,2+t) \cdot 22,4S \cdot R \cdot 100},$$

где  $p$  – конечное давление в камере облучения,  $\text{torr}$ ;  $V$  – объем камеры,  $\text{l}$ ; 22,4 – объем 1 моля газа при нормальных условиях;  $S$  – площадь образца,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  – температура,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $R = I_a t$  – доза радиации, полученная пленкой за время  $t$ ,  $\text{kвант}/\text{см}^2$ ; при этом  $I_a = I_0$ , где  $I_a$  и  $I_0$  ( $\text{квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ) – интенсивность падающего и поглощенного света соответственно;  $N$  – число Авогадро.

Эта формула позволяет исключить погрешность, связанную с трудностью учета толщины деструктируемого слоя материала и ее изменения в условиях переменного коэффициента поглощения. Толщину слоя выбирали такой, чтобы  $I_a = I_0$  в течение всего периода облучения. Расчет по указанной формуле дает результаты, несколько отличающиеся от полученных ранее [4].

Исследования показали, что УФ-излучение вызывает в полиарилате Ф-2, так же как и в других полиарилатах [4], два одновременно протекающих процесса – деструкцию и структурирование. Деструкция связана с разрывом цепей и выделением летучих продуктов; структурирование происходит вследствие поперечного спшивания цепей и приводит к образованию гель-фракции.

Кинетика выделения летучих продуктов, их состав и квантовые выходы приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Из рис. 1 можно сделать вывод, что скорость распада в течение 4,5 часа при облучении светом с  $\lambda = 253,7 \text{ нм}$  остается постоянной.

Первый анализ летучих продуктов удалось сделать через 4,5 часа облучения, поэтому пришлось ввести допущение, что кинетические кривые для отдельных газов носят, так же как и суммарная кривая, линейный

характер. При облучении полихроматическим светом  $\lambda > 248 \text{ нм}$  кинетические кривые имеют логарифмический характер. Состав летучих продуктов, как видно из табл. 1, не зависит от типа излучения. Основной компонент в газовой смеси —  $\text{CO}_2$ . В случае монохроматического излучения в продуктах деструкции содержится значительное количество  $\text{H}_2$ , что обусловлено

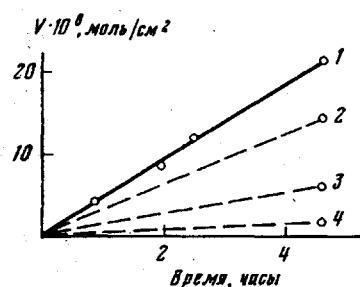


Рис. 1

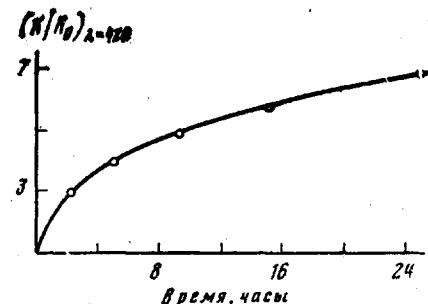


Рис. 2

Рис. 1. Образование летучих продуктов фотолиза полиарилата Ф-2: 1 — суммарная кривая; 2 —  $\text{CO}_2$ , 3 —  $\text{CO}$ , 4 —  $\text{H}_2$ . Лампа БУВ-30П;  $I = 0,39 \cdot 10^{16} \text{ квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$

Рис. 2. Изменение коэффициента поглощения света с  $\lambda = 420 \text{ нм}$  во время облучения пленок полиарилата Ф-2. Полихроматический источник света с  $\lambda > 248 \text{ нм}$ ,  $I_{253,7} = 2,4 \text{ квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ , толщина пленки  $\sim 8 \text{ мкм}$

прямым отрывом атомарного водорода жестким квантом и последующими реакциями  $\text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{H}_2 + \dots, \text{H} + \text{H} = \text{H}_2$

Квантовые выходы для излучения с  $\lambda = 253,7 \text{ нм}$  выше, что также вызвано большей величиной энергии поглощаемого излучения.

Таблица 1  
Состав и квантовые выходы летучих продуктов фотолиза полиарилата Ф-2

Летучие продукты	Монохроматическое излучение ( $\lambda = 253,7 \text{ нм}$ )		Полихроматическое излучение ( $\lambda \geq 248 \text{ нм}$ )	
	содержание, об. %	квантовый выход, $\phi \cdot 10^4$	содержание, об. %	$\phi \cdot 10^4$
$\text{CO}_2$	52	0,70	76,5	0,30
$\text{CO}$	11	0,15	10,5	0,04
$\text{H}_2$	37	0,50	13,5	0,06
$\text{H}_2\text{O}$	Следы	—	Следы	—

\*  $\phi \cdot 10^4$  — величина, эквивалентная квантовому выходу за 2,5 часа облучения в пересчете энергии лампы, измеренной железооксалатным актинометром, на длину волны 253,7 нм.

По составу летучих продуктов в совокупности с ИК-спектроскопическими измерениями можно сделать вывод о распаде как главной цепи, так и бокового цикла.

Одним из направлений процесса деструкции является образование по-перечносшитых макромолекулярных цепей в результате рекомбинации образующихся при распаде радикалов. Этот процесс приводит к накоплению гель-фракции. Найдено, что спектральная граница образования сетки  $\lambda < 300 \text{ нм}$ .

Так как с образованием трехмерной структуры тесно связаны физико-химические и механические свойства полимера, мы провели расчет пара-

Таблица 2  
Изменение механических свойств пленок полиарилата Ф-2 под действием УФ-света (Толщина пленок  $\sim 20 \text{ мкм}$ , свет с  $\lambda > 248 \text{ нм}$ ,  $I_{253,7} = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ квант}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ )

Время облучения, часы	$\sigma, \text{кГ}/\text{см}^2$	$\varepsilon, \%$
0,0	807	12,6
2,1	915	12,6
3,0	920	11,9
5,1	938	10,8
9,0	1022	10,9
15,0	1054	12,6
25,0	1022	9,1

метров сетки. Расчет вели методом золь-гель-анализа в соответствии с теорией Чарлзби. Применимость последней к случаю образования сеток под действием УФ-излучения показана в работах [5, 6].

Установлено, что УФ-излучение вызывает в полиарилате Ф-2 преимущественно разрывы цепей, о чем свидетельствует значение вероятностного коэффициента разрыва и спивания цепей  $p_0/q_0 = 1,92$ . Рассчитанное предельное количество геля при  $r \rightarrow \infty$  для света  $\lambda > 248 \text{ нм}$  равно 5,3% (при работе в открытой системе оно возрастает в ~2 раза). Сетка содержит в среднем 2 сплитых звена на макромолекулу.

При накоплении геля  $[\eta]$  золь-фракции монотонно падает в течение 17 час. облучения и затем стабилизируется; падение характеристической вязкости при этом составляет 18%; при этом средневесовая молекулярная масса возрастает на 43%. Рост  $M_w$  и падение  $[\eta]$  характерно для образования разветвленных молекул.

Таким образом, фотодеструкция полиарилата Ф-2 характеризуется одновременно протекающими реакциями разрыва и спивания цепей с образованием в растворимой части разветвленных макромолекул.

Фотодеструкция вызывает изменение физико-механических свойств полимера (табл. 2): с увеличением времени экспозиции проявляется тенденция к росту предела прочности на разрыв и падению относительного удлинения.

Фотохимические реакции, протекающие при облучении, вызывают увеличение поглощения и смещение его границы в видимую область спектра, что показано на рис. 2. В результате такого смещения пленки окрашиваются в соломенно-желтый цвет.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
4 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родз, А. С. Яров, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 6, 2061, 1964.
2. С. Р. Рафиков, В. В. Родз, И. В. Журавлева, В сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 91.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.
4. Э. Е. Саид-Галиев, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1974.
5. A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., 249, 267, 1959.
6. А. А. Качан, Г. В. Черняевский, В. А. Шрубович, Высокомолек. соед., A9, 1076, 1967.

УДК 541(64+42):547.538.141

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ *n*-ВИНИЛ-1,1-ДИФЕНИЛЭТИЛЕНА В РЕАКЦИИ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ СООЛИГОМЕРИЗАЦИИ/СО СТИРОЛОМ

Везиров Ш. С., Алиев С. М., Шахмамедова Н. Ф.,  
Зейналова Э. С.

Две двойные связи, содержащиеся в молекуле *n*-винил-1,1-дифенилэтилена (ВДФЭ) сильно различаются по своей реакционной способности, что позволяет осуществлять олигомеризацию и соолигомеризацию этого мономера без участия винилиденовой связи и таким образом получать полиреакционные продукты, способные к дальнейшим превращениям: при соединению малеинового ангидрида, металлов, галогенов, галогенводородов и т. д. [1–4]. Такие продукты превращения представляют интерес с точки зрения получения на их основе носителей для металлорганических ката-