

представлены как микротреции, возникшие, например, в результате противодействия подложки усадочным напряжениям в распадающейся на фазы полимерной системе, и которые можно считать третьим уровнем «сквозной» пористости, включающим в себя также ячейки полимерного каркаса.

Примечателен факт, что максимальная удельная производительность мембран наблюдается для образцов, которые получены из раствора, находящегося в начальной стадии распада на фазы, но при условии малой степени пересыщения системы («погружение» под бинодаль) относитель-

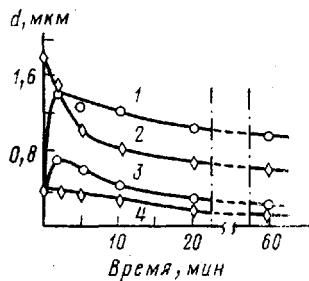


Рис. 4. Изменение среднего диаметра пор d в верхнем (1, 3) и нижнем (2, 4) поверхностных слоях «фиксированных» (1, 2) и «свободных» (3, 4) пленок в зависимости от времени формования

но точки перехода из однофазного в двухфазное состояние на первом этапе формования, т. е. этапе выдерживания на воздухе. При значительном пересыщении системы, как это наблюдается при погружении жидкой полимерной пленки в воду (без формования на воздухе), являющейся «сильным» осадителем полимера, образуется малопроницаемая для жидкостей структура верхнего поверхностного слоя, что очевидно из рис. 3, а. С достаточной достоверностью количественно оценить величины пересыщения из-за методических сложностей не представляется возможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Чесунов, Р. И. Васенин, Высокомолек. соед., 9, 2067, 1967.
2. О. И. Начинкин, Пласт. массы, 10, 25, 1979.
3. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971, стр. 49.
4. М. М. Иовлева, Докторская диссертация, МГУ, 1975.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
16.XII.1979

УДК 541(64+14)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ АБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Кондратенко П. А., Танцюра Л. Я., Танцюра Т. П.

Пленки раствора абиетиновой кислоты (АК) в термопластической полимерной матрице, сенсибилизованные к видимому свету красителями [1], используют в качестве носителей для регистрации рельефо-фазовых голограмм [2]. Скрытое изображение на таких носителях создается при облучении в результате необратимой реакции фотосенсибилизированного превращения АК; при этом изменяется коэффициент

поверхностного натяжения облученного участка и возникают силы, которые в процессе проявления деформируют поверхность носителя в соответствии с распределением света в регистрируемом сигнале. Преобразование скрытого изображения в видимое происходит при увеличении молекулярной подвижности в полимерной матрице, которое достигается нагреванием экспонированного носителя до температуры размягчения или при набухании матрицы в некоторых растворителях, например в петролейном эфире. Реакция фотосенсибилизированного превращения АК протекает в присутствии кислорода с образованием продуктов окисления АК. Поэтому было высказано предположение о том, что происходит фотосенсибилизированное окисление АК [3]. Вопросы, связанные с механизмом сенсибилизации, рассмотрены нами в работе [4], где представлена кинетическая схема и оценено влияние диффузии синглетного кислорода в полимерной матрице на скорость фотоокисления АК.

В данной работе с целью дальнейшего изучения механизма сенсибилизации рассмотрено протекание реакции в различных газовых средах и при вакуумировании.

Исследуемые образцы изготавливали высушиванием растворов термопластического полимера, АК и сенсибилизатора в смеси спирт – ацетон (1:1) на кварцевых подложках при 80° в течение 5 мин. Термопластической матрицей служил сополимер винилбутилового эфира, бутилметакрилата и метакриловой кислоты (1:1, 5:5 мол.). Температура размягчения сополимера 145°, относительная вязкость 3%-ного раствора в диоксане 2,427. Абиетиковую кислоту (т. пл. 170°, $M=302,4$) получали кислотным гидролизом живичной канифоли. Сенсибилизаторами были красители различных типов: катионный (метиленовый голубой) и анионный (эозин). Концентрации компонентов исследуемых пленок приведены ниже.

Компонент с, моль/дм ³	АК $2 \cdot 10^{-1} - 8 \cdot 10^{-1}$	метиленовый голубой $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-1}$	эозин $4 \cdot 10^{-2} - 16 \cdot 10^{-2}$
--------------------------------------	---	--	---

Толщина пленок 1,5–2 мкм.

Образцы помещали в ампулы с различными газовыми средами (азот, углекислый газ, аргон, аммиак, хлористый водород) и облучали пучком света, который вырезали стеклянными светофильтрами из пучка интегрального света лампы ПРК-4. Интенсивность света в плоскости переднего края ампулы 10^{-3} Вт/см². Изменение концентрации АК при облучении определяли спектрофотометрически по величине оптической плотности в максимуме на длине волн 241 нм. Спектры поглощения в УФ- и видимой областях измеряли на спектрофотометре СФ-26.

Проведенные исследования показали, что скорость реакции уменьшается по мере понижения давления в ампуле. При давлении 0,0133 Па реакция не идет при любом соотношении компонентов, т. е. непосредственного взаимодействия между молекулами красителя и АК нет ни в основном состоянии, ни в возбужденном. Энергетическая структура АК и красителя не позволяет осуществляться переносу энергии. Реакция фотохимического превращения АК под действием длинноволнового излучения, поглощаемого красителем, протекает с большой эффективностью на воздухе. При этом эффективность реакции не зависит от электронодонорных либо акцепторных свойств красителя, но возрастает при увеличении содержания кислорода. Все это, по нашему мнению, свидетельствует в пользу предположения о фотосенсибилизированном окислении АК. Сенсибилизация протекает в две стадии: вначале краситель передает энергию молекуле кислорода, переводя ее в более реакционное состояние, после чего происходит взаимодействие возбужденной молекулы кислорода с АК [4].

Представляет интерес выяснить, возможно ли протекание реакции за счет переноса электрона.

В результате реакции наблюдали необратимое уменьшение интенсивности поглощения в спектре АК. Признаком же протекания процесса переноса электрона является изменение спектра поглощения красителя. В нашем случае спектр поглощения красителя не изменялся, т. е. возможность протекания реакции по механизму переноса электрона мало-

вероятна. Для выяснения этого вопроса решили усилить электронодонорные либо акцепторные свойства сенсибилизатора. Для этого носитель облучали в атмосфере аммиака или хлористого водорода, однако добиться переноса электрона не удалось. Хотя спектр поглощения красителя изменился в обоих случаях, оказалось, что это связано с влиянием кислотности среды на краситель.

На рис. 1 показано влияние кислотности среды на спектр поглощения эозина в полимерной пленке. Видно, что эозин в слоях сополимера имеет два максимума (рис. 1, кривая 1) в отличие от жидких рас-

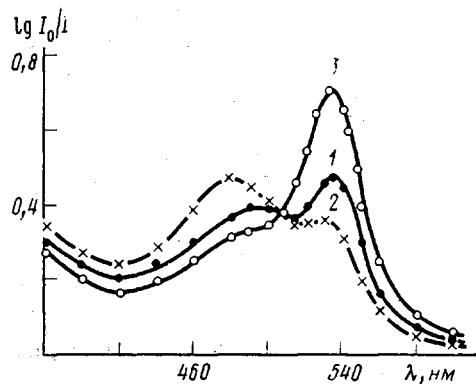


Рис. 1

Рис. 1. Влияние состава газовой среды на спектр поглощения эозина в слое сополимера (концентрация эозина $4 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) на воздухе (1), в хлористом водороде (2), в аммиаке (3)

Рис. 2. Зависимость скорости фотопревращения АК от концентрации: 1 — облучение в присутствии кислорода, 2 — облучение в аммиаке; концентрация эозина $4 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

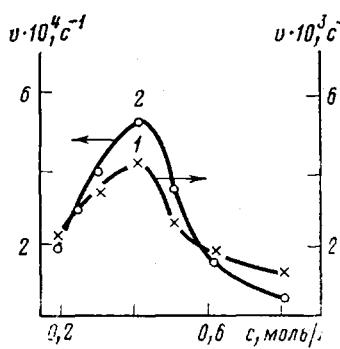


Рис. 2

творов, где наблюдается один пик. При повышении pH увеличивается интенсивность длинноволновой полосы, коротковолновой же существенно падает (рис. 1, кривая 3). Понижение pH производит обратное действие (рис. 1, кривая 2). Специальные исследования в жидких растворах (спирт, вода) и гомополимерах показали, что длинноволновая полоса совпадает с анионным и дианионным состояниями, в то время как коротковолновая соответствует нейтральному. Понижение pH приводит к возникновению и катионной формы эозина. Присутствие эозина сразу в двух формах оказалось возможным только в сополимерах, разные полимерные звенья которых обладают различной кислотностью. Состояние молекул эозина будет зависеть от природы их ближайшего окружения.

Проведенные нами исследования показали, что в атмосфере хлористого водорода, азота, углекислого газа так же, как и в инертной среде, реакция фотосенсибилизированного превращения АК не идет. Исключение составляет аммиак. При облучении носителя в аммиаке уменьшается интенсивность поглощения АК, однако скорость реакции на порядок ниже, чем в присутствии кислорода. Так как реакция в аммиаке идет при использовании сенсибилизаторов с различными свойствами (эозин и метиленовый голубой), можно предположить, что сенсибилизация протекает по механизму, аналогичному тому, который имеет место в присутствии кислорода. В пользу этого предположения, по нашему мнению, свидетельствует и ход кривой зависимости начальной скорости фотосенсибилизированной реакции АК от ее концентрации (рис. 2, кривая 2). Можно предположить, что в присутствии аммиака протекает реакция [5].



т. е. появляются активные радикальные частицы, которые в состоянии произвести действие, подобное тому, какое оказывает синглетный кислород. Дальнейшие темновые реакции, протекающие с АК, не зависят от того, кислород или аммиак произвел на них первичное действие. Поскольку существует большая вероятность рекомбинации радикалов либо их тушения матрицей и красителем, квантовый выход образования фотопродукта будет ниже, чем в случае реакции фотоокисления, что и наблюдали в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кувшинский Н. Г., Танциора Л. Я., Федорова Л. Н., Находкин Н. Г., Починок В. Я. Расширение спектральной области светочувствительного изменения объема тонких пленок канифоли.— Ж. научн. и прикл. fotograf. и кинематогр., 1970, т. 15, с. 57.
2. Kuvshinsky N. G., Kostuk A. A., Tantsura L. Ja., Sokolov N. I., Cuprin N. G. Two kinds phase holograms in photothermoplastic materials.— J. Signal AM, 1976, v. 4, № 4, p. 243.
3. Танциора Л. Я., Кувшинский Н. Г. Некоторые особенности сенсибилизированного окисления абиетиновой кислоты в полимерной матрице.— В кн. Фундаментальные основы оптической химии и среды. Киев: «Вища школа», 1978, с. 132.
4. Кондратенко П. А., Танциора Л. Я. Исследование диффузии синглетного кислорода при фотосенсибилизированном окислении абиетиновой кислоты в полимерной матрице.— Укр. физ. ж., 1979, т. 24, № 3, с. 293.
5. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия, М.: Мир, 1968, с. 93.

Институт физики АН УССР
Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
27.XII.1979

УДК 541.64:539.2:547.313

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТЕЧЕНИИ РАСПЛАВА СМЕСИ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН — СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА

Виноградов Г. В., Щебренко М. В., Резанова Н. М.

Согласно существующим представлениям, смеси несовместимых полимеров рассматриваются как коллоидные гетерогенные системы, в которых в силу действия термодинамических и кинетических факторов образуется переходной слой, определяющий во многом комплекс свойств композиции [1—3].

Явления на границе раздела фаз играют важную роль и в случае «специфического» волокнообразования, когда при течении расплава смеси полимеров через формующее отверстие одна из компонентов смеси образует в массе другого множество ультратонких волокон, ориентированных в направлении экструзии [4, 5]. Поэтому одним из способов регулирования процессов структурообразования при течении расплавов смесей полимеров может служить введение в смесь ПАВ.

Известно введение ПАВ в наполненные полимеры с целью модификации поверхности наполнителя и усиления эффекта его действия на полимер (улучшение физико-механических свойств) [6, 7]. В отношении влияния ПАВ на свойства систем полимер — полимер в литературе имеются ограниченные сведения. В работе [8] показано, что под влиянием анионактивных ПАВ (алкиларилсульфонатов) уменьшаются внутренние напряжения в системе бутадиенстирольный каучук (подложка) — полихлоропреновый клей (покрытие) за счет пептизирующего действия ПАВ на каучук и уменьшения межмолекулярного взаимодействия.

Барамбайм с сотр. [9] исследовали действие ПАВ (ОП-10) на способность экструдатов смеси полимеров к фибрillизации при вытяжке. По их данным, добавление небольших количеств ПАВ (до 1,5%) в смеси полимеров способствует образованию при переработке смеси дисперсной структуры, представляющей собой систему взаимопроникающих сеток.

Присутствие ПАВ значительно облегчает сам процесс получения устойчивой связочно-дисперской системы полимер — полимер. В литературе нет сведений о влиянии ПАВ на «специфическое» волокнообразование.