

скорости растворения, использовали следующие величины (рис. 2): c_n — концентрация полимера, соответствующая началу области резкого уменьшения D_v ; D_{\max} — максимальное значение коэффициента взаимодиффузии; D_{\min} — значение коэффициента взаимодиффузии при $c=1$.

В заключение оценим влияние допущения о неизменности объемов при растворении на результаты расчетов. В работе [5] получена оценочная формула для относительной ошибки $\Delta D/D$, вносимой в расчет коэффициента взаимодиффузии методом Матано — Больцмана из-за пренебрежения объемных изменений

$$\left| \frac{\Delta D}{D} \right| \leq \frac{3}{2} \left| \left(\frac{\Delta v}{v} \right)_{\max} \right| \quad (8)$$

Для рассматриваемых в данной работе пар полимер — растворитель изменение объемов при смешении не превышало 3%. Тогда из выражения (8) получаем $\Delta D/D \leq 4.5\%$, что находится в пределах точности метода измерения [1]. Абсолютная ошибка при расчете положения границ областей твердого и набухшего полимера может расти со временем, но не превышает 3% от их размера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
2. With O Tu, Ospino A. C. JBM J. Res. Dev., 1972, v. 21, № 1, p. 131.
3. With O Tu. Quart J. Mech. and Appl. Math., 1977, v. 20, № 3, p. 269.
4. Калиткин Н. Н. Численные методы. М.: Наука, 1978, с. 380.
5. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 176 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт особо чистых биопрепараторов

Поступила в редакцию
17.VIII.1984

УДК 541.64:535.37:547.672

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА АНТРАЦЕНА

Гафуров X. М.

Известно, что полисопряженные продукты поликонденсации низкотемпературного пиролиза антрацена и ряда других полиядерных ароматических углеводородов являются эффективными термо- и светостабилизаторами полимеров. Введение 0,5 вес.% пиролизованного антрацена в ПЭ и ПП обеспечивает полное сохранение физических и механических свойств их при нагревании и облучении ультрафиолетовым светом в течение длительного времени. Кроме того, было установлено наличие экстремальной зависимости стабилизирующей активности от содержания парамагнитных центров (ПМЦ) в составе ингибитора с максимумом при концентрации ПМЦ $2 \cdot 10^{18}$ спин/г [1]. Поэтому всестороннее исследование физических свойств продуктов пиролиза антрацена является актуальной задачей для выяснения механизма их стабилизирующего влияния на полимеры.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования спектров поглощения и люминесценции парамагнитных фракций продуктов термобработки антрацена.

Пиролиз антрацена и фракционирование его продукта проводили по методике, описанной в работе [2]. Были исследованы в основном фракции А-150, П-1 и П-2, полученные вакуумвоздонкой бензолрастворимой части продукта пиролиза. Фракция

A-150 в пределах чувствительности радиоспектрометра не содержит ПМЦ. Фракции П-1 и П-2 содержат ПМЦ концентрации $1,7 \cdot 10^{16}$ и $4,5 \cdot 10^{18}$ спин/г соответственно. Фракция П-3 была выделена из нерастворимой в бензole части продукта пиролиза путем экстракции хинолином. Она содержит ПМЦ концентрации $2 \cdot 10^{19}$ спин/г. По данным химического анализа, отношение С : Н во фракциях A-150, П-1, П-2 и П-3 имеет значение 15,4, 17,5, 17,3 и 22,2 соответственно. Для исследования оптических свойств были приготовлены растворы фракций концентрации 10^{-3} моль/л в соответствующем растворителе. Люминесценцию возбуждали светом с длиной волны 347 нм, получаемым из монохроматора. Спектр поглощения и люминесценцию записывали спектрофотометром типа MPF-4 фирмы «Хитачи».

На рис. 1, а приведены спектры поглощения исследованных фракций. Кривая 1 представляет собой спектр поглощения диамагнитной фракции A-150. Этот спектр (область I) совпадает со спектром поглощения антрацена. Кривая 2 — спектр поглощения бензольного раствора парамагнитной

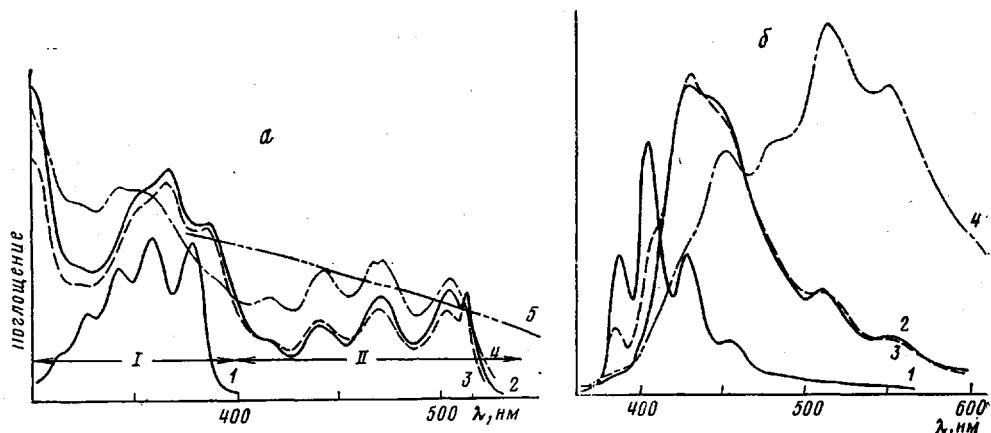


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) растворов продуктов пиролиза антрацена (в отн. ед.): 1 — фракция А-150 в бензоле, 2 — фракция П-1 в бензоле, 3 — фракция П-1 в смеси бензола и этилового спирта (7 : 3), 4 — фракция П-2 в бензоле, 5 — фракция П-3 в хинолине. Концентрация растворов 10^{-3} моль/л

фракции П-1. Максимумы отдельных полос этого спектра в ультрафиолетовой области (область I) смещены в сторону длинных волн и наблюдаются при длинах волн 357, 369 и 389 нм. Кроме того, наблюдается поглощение в видимой области спектра (область II) с максимумами при длинах волн 416, 443, 473 и 505,5 нм. Расстояние между колебательными уровнями в области II, вычисленные по точкам максимальной интенсивности, составляет величину 0,17 эВ, как и расстояние между колебательными уровнями в области I. Общее смещение спектра в сторону длинных волн составляет 0,73 эВ. Отношение интенсивности I_2 полос области II к интенсивности I_1 , полос в области I составляет 0,43. Только во фракции П-2 наблюдается сравнительно узкая полоса поглощения при длине волны 514 нм. Замена 30%-ного растворителя бензола этиловым спиртом вызывает небольшое изменение в спектре поглощения фракции П-1 (рис. 1, а, спектр 3). В спектре поглощения фракции П-2 в области I наблюдается широкая полоса, структура спектра в видимой области совпадает со спектром поглощения фракции П-1 в данной области. Фон спектра увеличивается, что выражается в увеличении отношения I_2/I_1 до 0,64. Спектр поглощения фракции П-3 (рис. 1, а, кривая 5), растворенной в хинолине, не имеет выраженных полос поглощения и в видимой области дает широкий фон плавно уменьшающейся интенсивности с ростом длины волны. Введением антрацена в бензольный раствор фракции П-2 можно получить спектр, совпадающий со спектром поглощения фракции П-1. Однако введение антрацена в раствор фракции П-3 не дает спектра, аналогичного спектру фракции П-2. Это свидетельствует о том, что во фракции П-3 в

ПМЦ происходят необратимые изменения. Эти изменения, по-видимому, заключаются в том, что очищенный от диамагнитного компонента ПМЦ теряет свою реакционноспособность вследствие образования ассоциата с кислородом воздуха [2]. По-видимому, это является одним из существенных факторов, уменьшающих стабилизирующее действие фракций с высокой концентрацией ПМЦ.

На рис. 1, б приведены спектры флуоресценции исследованных фракций. Спектр 1 представляет собой спектр флуоресценции диамагнитной фракции А-150. В этом спектре кроме полос излучения раствора антрацена при длинах волн 386,5, 406,5, 430 и 455 нм наблюдается фон слабой интенсивности в области длин волн 500–600 нм, что свидетельствует о наличии в составе фракции А-150 небольшого количества высокомолекулярного вещества с сопряженными связями. Спектр флуоресценции парамагнитной фракции П-1 (рис. 1, б, спектр 2), сдвинут в сторону длинных волн и имеются полосы при длинах волн 514,5 и 554 нм. При замене 30% бензола этиловым спиртом в растворе фракции П-1 происходит небольшое перераспределение в интенсивности полос спектра флуоресценции (рис. 1, б, спектр 3), появляются полосы флуоресценции антрацена при длинах волн 386,5 и 406,5 нм.

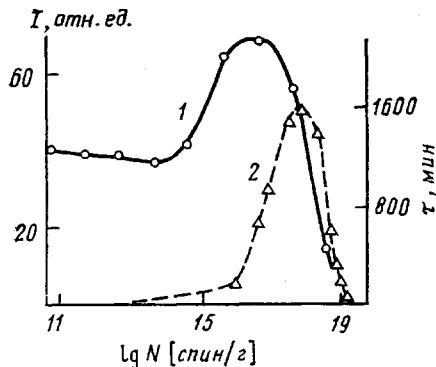


Рис. 2. Зависимость от концентрации ПМЦ интенсивности люминесценции полосы 446 нм антрацена в спиртовом растворе (1) и периода индукции при окислении церезина при температуре 160° (2)

Спектр флуоресценции фракции П-2 (кривая 4) смещается в сторону длинных волн еще больше. Вычисленные значения ширины перехода О–О для фракций А-150, П-1 и П-2 составляют 3,2, 3,0 и 2,8 эВ соответственно. Измерение времени свечения люминесценции фазовым флуорометром дало значение длительности возбужденного состояния люминесценции 10^{-9} с, что позволяет отнести наблюдавшее излучение к флуоресценции.

По-видимому, в результате термообработки антрацена образуются высокомолекулярные гомологи, существующие в виде двойных радикалов. Эти радикалы, являясь донорами, образуют с диамагнитными молекулами комплексы с переносом заряда и обусловливают появление поглощения в видимой области спектра во фракциях П-1 и П-2. Совпадение максимумов поглощения их в видимой области спектра можно объяснить тем, что в этих фракциях донорная компонента имеет одинаковую природу. Введение в раствор фракции П-1 этилового спирта приводит к перекомплексованию с выделением в раствор несвязанного антрацена, что приводит к появлению полос флуоресценции последнего при длинах волн 386,5 и 406,5 нм. Уменьшение значения энергии перехода О–О с увеличением концентрации ПМЦ во фракциях пиролиза антрацена облегчает переход системы в бирадикальное состояние и увеличивает реакционную способность, а следовательно, их ингибирующую активность. Появление и рост интенсивности I_2 полосы поглощения в области II с увеличением концентрации ПМЦ коррелирует с изменениями активности комплексов антрацена с ПМЦ в качестве ингибитора в реакциях термоокислительной деструкции полимеров. В работе [3] было установлено, что спектр люминесценции сильно разбавленной фракции П-2 в различных матрицах имеет одинаковый вид. Это открывает возможность использования исследованных фракций продуктов пиролиза антрацена в качестве люминофоров в сочетании с полимерами.

В работе [4] было установлено увеличение интенсивности флуоресценции антрацена и фенантрена под действием малых добавок парамагнитной фракции П-2. Изменения интенсивности полос с увеличением концентрации ПМЦ имеет экстремальный характер, максимум которого соответствует концентрации ПМЦ $4,5 \cdot 10^{12}$ спин/г. В растворе максимум смещается в область высоких концентраций. На рис. 2 представлена зависимость от концентрации ПМЦ интенсивности полосы 446 нм флуоресценции антрацена в спиртовом растворе (кривая 1). Там же приведена зависимость каталитической активности продукта пиролиза антрацена от концентрации ПМЦ, взятой из работы [1]. Максимальная активность при 160° соответствует концентрации ПМЦ $2 \cdot 10^{18}$ спин/г. С повышением температуры до 200° оптимальная концентрация ПМЦ, при которой наблюдаются максимальные периоды индукции, снижается до $5 \cdot 10^{17}$ спин/г. При более высоких температурах максимум кривой 2 смещается еще больше в сторону низких концентраций ПМЦ. На предельно высоких температурах реакции (которые, по-видимому, не реализуются в данных системах) максимумы кривых 1 и 2 совпадают. Поскольку спектр люминесценции соответствует в системе состоянию высокой температуры, можно заключить, что центры, вызывающие люминесценцию в данной системе, и центры локальной активации имеют одну и ту же природу.

Автор благодарит В. И. Южакова за интерес к работе и помощь при проведении измерений спектров люминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Басс С. И. В кн.: Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Кузьминского А. С. М.: Химия, 1966, с. 129.
2. Берлин А. А., Гафуров Х. М., Магрупов М. А., Юнусов А. Х. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1465.
3. Гачковский В. Ф., Гафуров Х. М., Берлин А. А. Ж. структ. химии, 1968, т. 9, с. 62.
4. Гафуров Х. М., Муликов В. Ф., Гачковский В. Ф., Парини В. П., Берлин А. А., Блюменфельд Л. А. Ж. структ. химии, 1965, т. 6, с. 649.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
17.VIII.1981

УДК 541(64+14):547.572

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ В МАССЕ, ИНИЦИРОВАННАЯ БЕНЗОФЕНОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ

Гранчак В. М., Чемерская З. Ф., Токарчик З. Г.,
Лазаренко Э. Т., Дилунг И. И.

Фотовосстановление бензофенонов, как было показано в более ранних работах [1, 2], может инициировать полимеризацию виниловых мономеров в растворах и полимерных матрицах. При этом восстановителями служили растворитель или полимерная матрица. Кроме того, имеются сведения о фотохимическом восстановлении бензофенонов аминами [3]. Однако мало изучен вопрос о возможности использования этой реакции для иницирования полимеризации, особенно в массе мономера. Благодаря возможности изменения строения партнеров, участвующих в реакции фотовосстановления, создаются предпосылки для варьирования скорости фотополимеризации и физико-механических свойств образующегося полимера.