

ЦГМИ со стиролом, полученные совместной полимеризацией мономеров и путем полимераналогичных превращений. ИК-спектры в основном идентичны.

Путем сравнения спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  модельных соединений и соединений, полученных путем расчета химических сдвигов резонансных линий, сделано отнесение сигналов циклогексильного кольца малеимида. Образование в сополимере А структуры, подобной II, должно было бы повлечь за собой появление нового сигнала в области 40–50 м.д., заведомо отсутствующего в сополимере Б. Однако в спектре не обнаружено сигналов, которые могли бы быть отнесены к четвертичному атому углерода циклогексильного кольца в структуре II.

Об идентичности структур сополимеров А и Б свидетельствуют следующие данные (для А и Б соответственно): содержание азота 4,93 и 4,95 вес.%; содержание малеимидных звеньев 49,8 и 50,1 мол.%,  $T_c=202$  и 200°. Видно, что оба сополимера имеют примерно одинаковый состав, содержание малеимидных звеньев, а также практически равные значения  $T_c$ .

Таким образом, предположение о возможности гидридного переноса в ЦГМИ при сополимеризации его со стиролом не подтвердилось. Аналогичные результаты были получены при изучении строения сополимеров стирола с малеимидами, содержащими ароматические заместители – N-(фенил)-, N-(*n*-толил)- и N-( $\alpha$ -нафтил) малеимидами.

Из изложенного можно заключить, что радикальная полимеризация и сополимеризация N-замещенных малеимидов со стиролом (и, вероятно, с другими винильными мономерами) протекает по двойной связи имидного цикла с образованием полимеров с нормальной структурой, типичной для виниловых полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова В. К., Мигунова И. И., Иванов В. С., Погорелова М. М. Высокомолек. соед., 1967, т. 9, № 11, с. 815.
2. Kojima K., Yoda N., Marvel C. S. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 5, p. 1121.
3. Nakayama Y., Smets G. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 7, p. 1619.
4. Barrales-Rienda J. M., Ramos J. G. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, № 42, p. 1249.
5. Block H., Groves R., Walker S. M. Polymer, 1972, v. 13, № 11, p. 527.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
16.XI.1982

Высшая техническая школа им. К. Шорлеммера,  
Лойна-Мерзебург, ГДР

---

УДК 541(64+14+515)

#### О ХАРАКТЕРЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА РАДИКАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ В ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ, ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕТА

Зеленцова Н. В., Треушников В. М., Олейник А. В.

Ранее сообщалось, что при облучении на воздухе слоев полимеров с азидами образуются долгоживущие радикалы, спектр ЭПР которых можно представить как наложение симметричной синглетной и асимметричной линий [1, 2]. Асимметричная линия была отнесена к перекисным радикалам. Как в теоретическом, так и в практическом плане использования светочувствительных материалов для записи информации большой инте-

рес представляет изучение зависимости выхода радикалов от интенсивности света. Последнее связано с тем, что светочувствительность слоев фотополимеров типа ФН-11 находится в обратной зависимости от выхода перекисных радикалов [3]. В данной работе рассматриваются факторы, определяющие характер указанной зависимости.

Изучали зависимость выхода продуктов фотоокисления 1-(4'-фенилазид)-3-фенил-пропен-1-она и 1-(4'-фенилазид)-5-фенил-пентадиен-2,4-она-1 в слоях циклизованного натурального каучука (ЦНК) от интенсивности света. Характеристика ЦНК и методика эксперимента приведены в работе [3]. Для получения слоев использовали свежеприготовленные (выдержаные в темноте не более 12 сут с момента приготовления) и состаренные (выдержаные в темноте не менее 45 сут) растворы. Слои сушили при комнатной температуре в течение 1,5 ч и при 105° в течение 30 мин. Готовили 15%-ные растворы ЦНК с содержанием азидов в количестве 3% от веса полимера.

О наличии продуктов фотоокисления азидов в слоях ЦНК судили по образованию характерного спектра ЭПР, представляющего собой суперпозицию симметричной синглетной и асимметричной (характерной для перекисных радикалов) линий (рис. 1, спектр 1). Интенсивность линий спектра ЭПР рассчитывали путем двойного интегрирования кривой поглощения. Ошибка в определении относительной интенсивности не превышала 14%. Выход продуктов фотоокисления азидов в слоях ЦНК определяли также с помощью спектрофотометрического анализа. При этом использовали установленную в работах [3, 4] связь между изменением относительного выхода продуктов фотолиза азидов в слоях и положением точки пересечения спектров поглощения слоев до и после облучения. Согласно работе [5], выход продуктов фотоокисления азидов в слоях

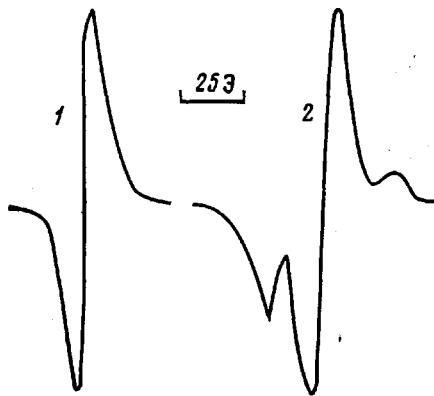


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, образующихся при облучении системы ЦНК - моноазид светом с интенсивностями, меньшими  $0,8 \cdot 10^{-2}$  (2) и большими  $1 \cdot 10^{-2}$  Вт/см<sup>2</sup> (1)

и после облучения. Согласно работе [5], выход продуктов фотоокисления азидов в слоях

$$P = \frac{D_1^{\lambda_i} - D_A^{\lambda_i}}{D_1^{\lambda_i} - D_2^{\lambda_i}} = f(\lambda_i), \quad (1)$$

где  $D_1^{\lambda_i}$ ,  $D_2^{\lambda_i}$ ,  $D_A^{\lambda_i}$  – соответственно оптические плотности слоев ЦНК с азидом, ЦНК с продуктом взаимодействия нитренов с полимером, ЦНК с продуктом фотоокисления азида ( $c_0^A$ ;  $h_0 = \text{const}$ ) при длине волны, соответствующей точке пересечения указанных спектральных кривых. Используя соотношение (1) и спектры поглощения состаренных слоев ЦНК с азидом до и после облучения большими и малыми интенсивностями света, строили калибровочный график зависимости  $P = f(\lambda_i)$ , который и использовали для оценки выхода продуктов фотоокисления азидов. Согласно работе [5], ошибка при спектрофотометрическом анализе продуктов фотоокисления не превышает 8–10%. Поскольку под продуктами фотоокисления азидов в данном случае подразумеваются только радикалы с указанным выше спектром ЭПР (рис. 1, спектр 1), можно считать, что с помощью спектрофотометрического анализа определяется выход этих радикалов при облучении слоев светом разной интенсивности.

Для слоев из состаренных растворов кривые зависимости выхода радикалов от интенсивности света имеют S-образный вид и остаются неизменными при варьировании температуры сушки слоев. При облучении слоев светом с интенсивностями  $E_s$ , большими  $1 \cdot 10^{-2}$  Вт/см<sup>2</sup>, выход перекисных радикалов практически равен нулю: спектр ЭПР радикалов представляет собой симметричную синглетную линию (рис. 1, спектр 2). Вклад асимметричной линии заметен при  $E_s < 0,8 \cdot 10^{-2}$  Вт/см<sup>2</sup> и достигает максимального значения при  $E_s \leq 0,2 \cdot 10^{-2}$  Вт/см<sup>2</sup>.

Для слоев из свежеприготовленных растворов характер зависимости выхода радикалов от интенсивности света изменяется с изменением температуры сушки. Для слоев, высушенных при  $105^\circ$ , выход продуктов фотоокисления наблюдается и при облучении слоев светом большой интенсивности. Для слоев, высушенных при комнатной температуре, кривые зависимости выхода радикалов от интенсивности света вырождаются в прямую линию. Выход радикалов в таких слоях при облучении как малыми, так и большими интенсивностями света равен по величине выходу

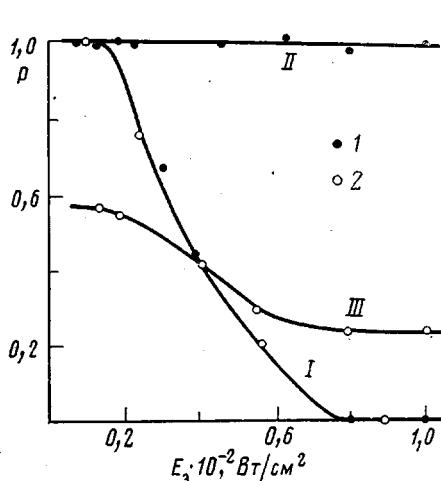


Рис. 2

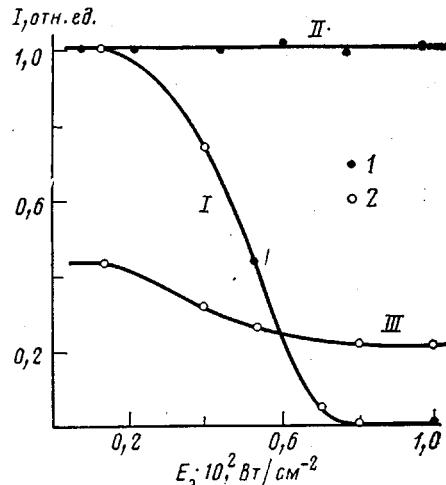


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости выхода продуктов фотоокисления азидов в слоях ЦНК от интенсивности света, по данным спектрофотометрического анализа. Здесь и на рис. 3: I – слои получены из состаренного в течение 45 сут раствора, II и III – из свежеприготовленного раствора. I – слои высушены при комнатной температуре, 2 – при  $105^\circ$ . Рис. 3. Зависимости выхода интенсивности сигнала ЭПР от интенсивности света для системы ЦНК – моноазид

радикалов, полученных при облучении слоев из состаренных растворов светом малой интенсивности (рис. 2, 3).

Таким образом, характер зависимости выхода продуктов фотоокисления азидов в слоях ЦНК зависит от условий формирования слоев и отношение выходов радикалов при больших и малых интенсивностях света меняется в широких пределах. Получены слои, фотоокисление азидов в которых проходит одинаково эффективно при облучении светом как малой, так и большой интенсивности. Могут быть слои, при облучении которых не образуется продуктов фотоокисления азидов ни при каких интенсивностях света. Такой случай реализуется, в частности, при облучении слоев при температурах выше  $80^\circ$  [6].

Согласно представлениям, изложенным в работе [6], выход продуктов фотоокисления азидов в полимерных слоях определяется соотношением

$$P = \begin{cases} P_{\max} & \text{при } E_3 \leq B^2 p_{O_2} / h_0^2, \\ P_{\max} B \sqrt{\frac{P_{O_2}}{E_3}} / h_0 & \text{при } E_3 > B^2 p_{O_2} / h_0^2, \end{cases} \quad (2)$$

где  $p_{O_2}$  – парциальное давление кислорода;  $h_0$  – исходная толщина слоя;  $B$  – некоторая постоянная, характеризующая систему.

Соотношение (2) получено теоретически при условии, что концентрация растворенного в слое кислорода  $c_0 - c_{kp}$  много меньше концентрации азида в слое [7]. Выход продуктов фотолиза азидов в этом случае опре-

деляется стационарной стадией течения реакции. Образование продуктов фотоокисления азидов происходит только при концентрациях кислорода в слое больше  $c_{kp}$ . Очевидно, что при  $c_0 - c_{kp} \approx c_0^A$  необходимо учитывать нестационарную стадию реакции. При  $c_0 - c_{kp} \geq c_0^A$  стационарная стадия течения реакции отсутствует, и фотоокисление азидов будет проходить одинаково эффективно при облучении светом как малой, так и большой интенсивности.

Таким образом, в слоях из состаренных растворов  $c_0 - c_{kp} \ll c_0^A$ , тогда как в слоях из свежеприготовленных растворов  $c_0 - c_{kp} \geq c_0^A$ . Величина  $c_{kp}$  определяется подвижностью низкомолекулярных веществ в слоях и зависит от условий сушки последних.

Объяснение полученных результатов может быть дано аналогично объяснению зависимости кислотопроницаемости фоторезистивных слоев от надмолекулярной организации [8]. В слоях из состаренных растворов молекулы азида избирательно растворены в гидрофильных микрообластях полимера (микропустотах, дефектах). Это, вероятно, может явиться причиной уменьшения коэффициента растворимости кислорода. В слоях из свежеприготовленных растворов отсутствует избирательное растворение азида в дефектных микрообластях полимера, которые остаются свободными и могут заполняться кислородом [9]. Растворимость кислорода в слоях ЦНК может меняться в зависимости от способа приготовления слоев ориентированно в интервале от  $10^{-1}$  до  $10^{-2}$  моль/л. К сожалению, более точное определение растворимости кислорода в тонких полимерных слоях, нанесенных на газонепроницаемые подложки, прямыми методами затруднено. Степень селективного растворения низкомолекулярных веществ в дефектных микрообластях полимера может быть одним из параметров, определяющих термо- и фотоокислительную стабильность полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Треушников В. М., Фролова Н. В., Калякин Н. В., Олейник А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1443.
2. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, № 4, с. 338.
3. Треушников В. М., Померанцева Л. Л., Фролова Н. В., Олейник А. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1979, т. 30, № 5, с. 930.
4. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1977, т. 22, № 2, с. 84.
5. Треушников В. М., Померанцева Л. Л., Фролова Н. В., Зеленцов С. В., Олейник А. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т. 28, № 3, с. 484.
6. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 3, с. 620.
7. Треушников В. М., Зуева Т. А., Гусарская Н. Л., Олейник А. В. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1982, т. 27, № 2, с. 99.
8. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В., Семчиков Ю. Д. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2628.
9. Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, М.: Мир, 1978, с. 127.

Горьковский государственный  
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
30.XI.1982