

Таким образом, образующийся на поверхности карбонизованный слой играет не только положительную роль в снижении горючести, но и благодаря своей пористой структуре вследствие сил поверхностного натяжения позволяет жидким продуктам пиролиза выйти на поверхность, что способствует горению. По-видимому, ингибирование горения полимеров фосфорсодержащими соединениями связано также и с их способностью препятствовать движению продуктов деструкции сквозь карбонизованный слой.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Van-Krevelen D. V.* In: *Advances in the chemistry of thermally stable polymers.* Warszawa: Polish Sci. Publ., 1977, p. 119.
2. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980, с. 274.
3. Гибов К. М., Абдикаримов М. Н., Жубанов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2688.
4. Коллинз Р. Течения жидкостей через пористые материалы. М.: Мир, 1964, с. 350.
5. Tewarson A., Pion R. F. *Combustion and Flame*, 1976, v. 26, № 1, p. 85.
6. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973, с. 415.
7. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, с. 280.

Институт химических наук АН КазССР

Поступила в редакцию
20.XI.1982

УДК 541(64+14)

СВЕТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

*Румянцева Ю. И., Анисимов В. М., Жбанков Р. Г.,
Карпухин О. Н.*

В работе исследовано изменение реакционной способности примесных молекул в твердой полимерной матрице.

В последнее время появился ряд работ [1–3], в которых рассматривается возможность изменения реакционной способности молекул под воздействием фотохимически неактивного света. Предполагается, что энергия такого света диссилирует в матрице, приводя к локальному разогреву среды, увеличению подвижности окружения молекул и, следовательно, к изменению их реакционной способности. К сожалению, данные этих работ не позволяют прийти к однозначному выводу о существовании подобного явления, так как параллельно под действием того же света идет фотохимический процесс.

В нашей работе с целью выяснения воздействия света на реакционную способность примесных молекул рассматривалась хорошо известная бимолекулярная реакция фотоокисления антрацена в твердой полимерной матрице. Устранение одного из компонентов такой реакции — молекулярного кислорода — позволяет выделить нефотохимическое воздействие света на состояние примесных молекул в полимерной матрице.

В качестве полимерной матрицы использовали сетчатую полимерную композицию на основе продуктов промышленного производства — ацетофталата целлюлозы (АФЦ) (ТУ 23.2.871-73) и диметакрилового эфира этиленгликоля (ДМЭЭГ) (ТУ 6-01-843-73). АФЦ очищали переосаждением из раствора диоксана в бензоле и сушили в вакууме до постоянного веса. ДМЭЭГ очищали вакуумной разгонкой. Антрацен сцинтиляционный использовали без дополнительной очистки.

Образцы, содержащие примесный антрацен в концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, готовили в виде пленок толщиной 9 мкм из раствора в диоксане. Зашивание образцов проводили термически при 150° в течение 6 ч. Световое воздействие с $\lambda > 300$ нм не вызывает изменений в такой матрице, она представляет собой в этом случае химически нейтральную среду, оказывающую влияние лишь за счет физической структуры.

Деаэрировали образцы в кварцевой кювете при давлении $4 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 30 мин при комнатной температуре и 15 мин при 80° . Откаченная кювета заполнялась гелием-3 под давлением 0,20 Па. Отсутствие кислорода в деаэрированных образцах характеризовалось полным подавлением процесса фотоокисления примесного антрацена.

Откаченную и заполненную гелием кювету с образцом облучали светом ртутной лампы ДРК-120 с использованием стеклянного светофильтра для выделения.

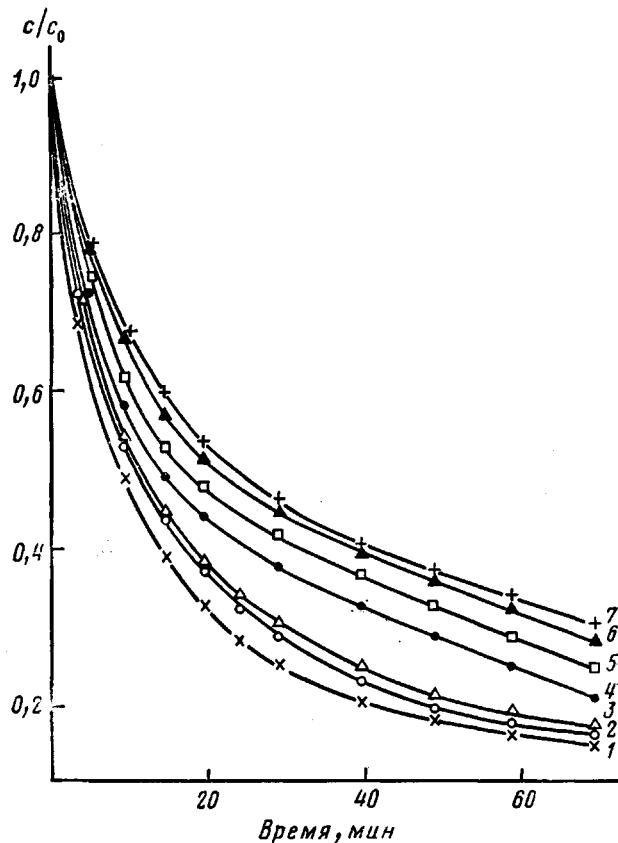


Рис. 1. Кинетические кривые фотоокисления антрацена до (1) и после светового воздействия на откаченные образцы при 70° в течение 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 (6) и 45 мин (7)

ртутной линии с $\lambda = 365$ нм, интенсивность $\sim 10^{16}$ квант/см²·с. Облучение начинали при 70° . Известно из литературы [4], что при 70° в твердом полимере могут достаточно эффективно протекать релаксационные процессы по реакционной способности примесных молекул. С целью ослабления влияния этих процессов на реакционную способность, приобретенную под действием света примесными молекулами, световое воздействие не прекращали на стадии охлаждения образцов. Таким образом, был выбран следующий режим светового воздействия на деаэрированные образцы. Время облучения при 70° варьировали от 5 до 45 мин. Облучение продолжала при комнатной температуре в течение 15 мин и при пониженной температуре (10°) в течение 3 мин. Эти условия оставались постоянными; единственным параметром, изменившимся в эксперименте, было время облучения при 70° .

За изменением реакционной способности антрацена следили по изменению начальной скорости фотоокисления при комнатной температуре. Скорость фотоокисле-

ния антрацена определяли по изменению интенсивности флуоресценции, регистрируемой на спектрофлуориметре «Fica-56». Фотоокисление антрацена проводили при облучении исследуемого образца непосредственно в кюветном отделении прибора на воздухе осветителем ОИ-18А с использованием фильтра УФС-6. Предварительно регистрировали изменение концентрации антрацена после световой обработки деаэрированных образцов. Расход антрацена в этом случае не превышал 5% от исходной концентрации. Были проведены контрольные эксперименты, в которых исследовалось влияние деаэрирования образцов на реакционную способность антрацена. Замедления фотоокисления не обнаружено.

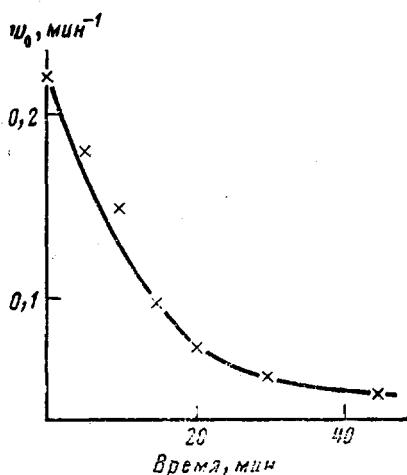


Рис. 2. Зависимость начальной скорости фотоокисления антрацена от времени светового воздействия на деаэрированные образцы при 70°

Таким образом, устранив один из компонентов бимолекулярной фотокимической реакции, мы выделили чистое воздействие света на реакционную способность примесного антрацена в сетчатой полимерной матрице. Полученное уменьшение реакционной способности позволяет говорить о возможности световой стабилизации примесных молекул в твердых полимерных матрицах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. Х., Гурман В. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 138.
2. Tadamasu Shida. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 991.
3. Eisenbach C. D. Makromolek. Chem., 1979, v. 180, № 2, p. 565.
4. Савинов Е. Н., Анисимов В. М., Карпухин С. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 1, с. 164.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
23.XI.1982

УДК 541.64:66.092

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ *трет*-БУТИЛАКРИЛАТА В КОМПОЗИЦИИ С ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ

Черкезян В. О., Литманович А. Д., Годовский Ю. К.,
Литманович А. А., Хромова Т. Н.

Деструкция поли-*трет*-бутилакрилата (ПБА) с отщеплением изобутилена и образованием в цепи звеньев акриловой кислоты в интервале 434–495 К протекает с сильным ускорением [1]. Как показано в работе [2], основной вклад в ускорение вносит межмолекулярное взаимодействие