

19. Birshtein T. M., Zhulina E. B., Borisov O. N. Polymer, 1984, v. 25, № 10, p. 1453.
20. Hashimoto T., Fujimura M., Kawai H. Macromolecules, 1980, v. 13, № 6, p. 1660.
21. Волкова Л. А., Григорьев А. И., Андреева Н. А., Подольский А. Ф., Орлова Н. Г., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1393.
22. Волкова Л. А., Андреева Н. А., Подольский А. Ф., Биценко М. И., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1180.
23. Price C., McAdam J. G., Lally T. P., Woods D. Polymer, 1974, v. 15, № 3, p. 228.
24. Kotaka T., Tanaka T., Hattori M., Inagaki H. Macromolecules, 1978, v. 11, № 1, p. 138.
25. Plesil J., Baldrian J. Macromolec. Chem., 1975, v. 176, № 4, p. 1009.
26. Stacy C. J., Kraus G. Polymer Engng Sci., 1977, v. 17, № 8, p. 627.
27. Shibayama M., Hashimoto T., Kawai H. Macromolecules, 1983, v. 16, № 4, p. 16.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13.I.1986

УДК 541(14+515+64)

## ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ВЫХОД РАДИКАЛОВ ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ ФОТОПРЕВРАЩЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

Иванов В. Б., Овчинников В. Н., Селихов В. В.

Известно, что фотопревращение сенсибилизаторов в полимерах проходит с существенно меньшими квантовыми выходами, чем в жидкой фазе. Квантовые выходы инициирования образования активных радикалов в свою очередь заметно ниже, чем квантовые выходы расходования сенсибилизаторов [1]. Предполагают, что это обусловлено клеточным эффектом, приводящим к быстрой рекомбинации первичных радикалов. В этом случае можно ожидать влияния ингибиторов, способных реагировать с радикалами, образующимися из сенсибилизатора и(или) среды, на эффективность инициирующего действия сенсибилизаторов. Однако данные, свидетельствующие о таком влиянии, отсутствуют. Эта проблема представляет значительный интерес как с точки зрения ингибирования фотоокисления полимеров, так и с точки зрения управления эффективностью фотосенсибилизаторов. В связи с этим в данной работе изучена кинетика расходования ингибиторов и сенсибилизаторов, а также окисления полимеров при сенсибилизированном фотопревращении полимеров различных классов. В качестве ингибиторов использовали стабильные нитроксильные радикалы (НР), так как именно они могут эффективно взаимодействовать с радикалами со свободной валентностью на атомах углерода, которые образуются при фотопревращении ароматических кетонов в полимерах.

В работе использовали опытно-промышленные образцы СКЭПТ (СКЭПТ-40,  $M \approx 2 \cdot 10^5$ , содержание звеньев дициклогептадиена – 2 мол. %) и изопренстирольного термоэластопласта (ИСТ-30, содержание связанного стирола 28%,  $M \approx 1 \cdot 10^5$ ), а также промышленный ПММА ( $M \approx 1 \cdot 10^5$ ). Методики очистки полимеров, приготовления и облучения пленок, а также методы изучения кинетики окисления полимеров и расходования НР описаны в работах [2–4]. Ароматические кетоны (бензофенон, дibenзоил и 2,6-ди-*трет*-бутилантрахинон) очищали двух- или трехкратной перекристаллизацией из этанола, НР (2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиридин-1-оксил, 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксипиридин-1-оксил, нитрил (2,2,6,6-тетраметил-4-оксил-4-N-морфолино-1,2,5-тетрагидропиридин-5)-3-пропионовой кислоты) и пространственно затрудненный фенол (октадециловый эфир 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилпропионовой кислоты) – перекристаллизацией из гептана.

Изучение кинетики расходования НР при облучении образцов, содержащих в качестве сенсибилизатора бензофенон, в вакууме и на воздухе, а также кинетики сенсибилизированного фотоокисления полимера свидетельствует о существовании трех кинетических особенностей: квантовый выход расходования НР возрастает с ростом их концентрации и достигает при достаточно больших концентрациях величины, равной удвоенному квантовому выходу фотопревращения сенсибилизатора; скорость расходования НР на воздухе резко снижается уже при небольших глубинах их превращения ( $\approx 50\%$ ); изменение скорости окисления полимера при

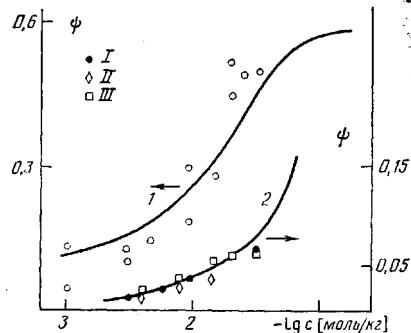


Рис. 1

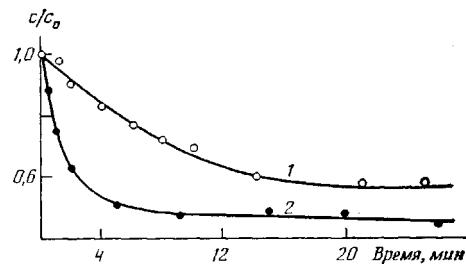


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость квантового выхода расходования 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксипиридилил-1-оксила от его концентрации при облучении в вакууме пленок СКЭПТ толщиной 60 мкм, содержащих в качестве сенсибилизатора бензофенон (0,1 моль/кг) светом с  $\lambda=365$  нм (1) и квантового выхода расходования 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиридилил-1-оксила от его концентрации при облучении на воздухе пленок ПММА толщиной 30 мкм, содержащих в качестве сенсибилизатора бензоин светом с  $\lambda=313$  нм. [Бензоин]=0,01 (I); 0,02 (II) и 0,08 моль/кг (III). Кривые — расчет по уравнению (1) при  $\varphi=0,11$ ,  $\Phi=0,31$ ,  $R=2,8$  нм (1) и при  $\varphi=0,5$ ,  $R=1,0$  нм (2)

Рис. 2. Кинетические кривые расходования НР при облучении на воздухе светом с  $\lambda=365$  нм пленок СКЭПТ, содержащих 0,1 моль/кг бензофенона и 0,004 (1) или 0,0008 моль/кг 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксипиридилил-1-оксила (2)

увеличении концентрации НР не описывается монотонной зависимостью. Ниже эти особенности рассмотрены последовательно более подробно.

На рис. 1 приведена зависимость квантового выхода расходования НР от его концентрации при облучении образца СКЭПТ, содержащего в качестве сенсибилизатора бензофенон (кривая 1). Ранее было показано, что в области относительно низких концентраций ( $\leq 0,003$  моль/кг) скорость расходования НР возрастает с ростом концентрации до определенного предела, соответствующего скорости инициирования в системе [2]. Этот уровень соответствует выходу на плато (рис. 1) при малых концентрациях. При дальнейшем повышении концентрации НР величина квантового выхода возрастает. Ясно, что в общем случае существует предел и при высоких концентрациях, который обусловлен тем, что НР перехватывает все радикалы, образующиеся при фотопревращении сенсибилизатора.

Если принять одну из наиболее простых моделей, в соответствии с которой НР при высоких концентрациях взаимодействует со всеми радикалами, попадающими в сферу с эффективным радиусом  $R$  (или объемом  $V$ ), то относительная доля пар радикал сенсибилизатора — макрорадикал, с которыми взаимодействует НР, определяется выражением  $1-\exp(-NVc)$ , где  $N$  — число Авогадро;  $c$  — концентрация НР;  $V=(4/3)\pi R^3$ . Это выражение полностью аналогично уравнению Перрена [5], которое широко используют для описания межмолекулярного переноса энергии в твердых

растворах. Тогда для квантового выхода расходования НР можно получить следующее уравнение:

$$\psi = \varphi + (2\Phi - \varphi) [1 - \exp(-NVc)], \quad (1)$$

где  $\varphi$  — предельный квантовый выход расходования НР при малых концентрациях (квантовый выход инициирования в отсутствие ингибитора);  $\Phi$  — квантовый выход расходования сенсибилизатора. Рассчитанная по уравнению (1) теоретическая зависимость с использованием экспериментально определенных значений  $\varphi=0,11$  и  $\Phi=0,31$ , а также величины  $R=2,8$  нм приведена на рис. 1. Видно, что экспериментальные точки качественно соответствуют этой зависимости.

В стеклообразных полимерах также можно ожидать влияния ингибиторов на выход радикалов из клетки, однако в силу большей жесткости клетки это влияние должно проявляться при более высоких концентрациях НР. Размеры клетки в этом случае не отличаются принципиально от размеров добавок. Дополнительные ограничения в этом случае связаны с возможным тушением НР возбужденных состояний сенсибилизаторов. Поэтому концентрации НР, при которых можно наблюдать этот эффект, не должны быть слишком большими, что в свою очередь накладывает ограничения сверху на величину вероятности выхода радикалов из клетки. По-видимому, поэтому данное явление не наблюдали при изучении сенсибилизированной бензофеноном деструкции ПС [1] и ПММА [6].

Нами обнаружено, что при фотопревращении бензоина в ПММА соотношение  $\varphi/\Phi \leq 0,02$ , причем  $\Phi \approx 0,5$ . Реакция, как и фотопревращение бензоина в жидких растворах, вероятно, протекает по свободнорадикальному механизму, однако в полимере образуются не бензальдегид и дибензоил, а продукт перегруппировки. Высокое значение квантового выхода реакции и низкая вероятность выхода радикалов из клетки дают возможность наблюдать эффект, связанный с влиянием НР на выход радикалов из клетки (рис. 1, кривая 2), хотя и в относительно узком диапазоне концентраций НР. Более детальный анализ концентрационной зависимости в данном случае невозможен из-за ограничений диапазона концентраций НР как снизу (условие  $\varphi < \psi$ ), так и сверху (условие  $[НР] \leq [\text{сенсибилизатор}]$ , а также равномерность распределения НР). Как и следовало ожидать из общих соображений, удовлетворительное соответствие экспериментальных данных и расчетной кривой удается получить лишь в том случае, если принять радиус взаимодействия  $R=1,0$  нм, т. е. лишь немноголю больше, чем размеры частиц.

Другая кинетическая особенность, связанная с взаимодействием ингибитора и радикала сенсибилизатора, проявляется в резком торможении расходования НР в эластомерах на воздухе уже при небольших ( $\approx 50\%$ ) степенях превращения НР (рис. 2). Так как эта остановка не наблюдается в вакууме, а также при использовании сенсибилизаторов, распадающихся при действии света с образованием двух низкомолекулярных радикалов (например, дибензоила), можно полагать, что она имеет чисто химическую природу и обусловлена эффективной регенерацией НР из продукта рекомбинации кетильного радикала и НР — соответствующего эфира гидроксиламина. Этот процесс удалось наблюдать непосредственно при напуске воздуха в ампулу с образцом, предварительно облученным в вакууме до полного исчезновения НР. Скорость регенерации НР при использовании в качестве сенсибилизатора бензофенона на  $\sim 1$  порядок выше, чем при использовании дибензоила. Этот результат находится в полном соответствии с имеющимися в литературе представлениями о снижении устойчивости эфиров гидроксиламина с ростом стабильности соответствующего алкильного радикала [7].

Еще одной кинетической особенностью является аномально большой ( $\approx 4$ ) коэффициент ингибирования фотоокисления изопренстирольного термоэластопласта в присутствии бензофенона, в то время как с дибензо-

лом получено значение, близкое к единице. Это также свидетельствует об эффективной регенерации НР из эфира гидроксиламина, образующегося при рекомбинации кетильных радикалов и НР.

Вследствие влияния ингибитора на скорость инициирования в системе и эффективной регенерации НР из эфира гидроксиламина  $\text{Ph}_2(\text{OH})\text{C}-\text{ON}^<$ , сопровождающейся окислением, при определенных концентрациях ингибитора можно ожидать снижения относительной и даже абсолютной эффективности ингибитора. На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические кривые поглощения кислорода при сенсибилизированном бензофеноном окислении ИСТ-30 в присутствии НР в двух, сильно отличающихся концентрациях. Видно, что увеличение концентрации НР приводит не к снижению, а к увеличению скорости окисления полимера.

Таким образом, полученные в работе данные свидетельствуют о сильном влиянии НР на выход радикалов при сенсибилизированном фотопревращении полимеров. Однако на основании общих представлений о механизме действия сенсибилизаторов и стабилизаторов можно ожидать, что не все ингибиторы способны влиять на скорость инициирования. В частности, это относится к пространственно затрудненным фенолам, которые способны взаимодействовать лишь с пероксидными, а не с алкильными или кетильными радикалами. Изучение сенсибилизированного бензофеноном или 2,6-ди-*трит*-бутилантрахиноном фотоокисления СКЭПТ, содержащего в качестве ингибитора октадециоловый эфир 4-гидрокси-3,5-ди-*трит*-бутилфенилпропионовой кислоты показало, что в этом случае величина индукционного периода пропорциональна концентрации фенола вплоть до величины 0,06 моль/кг, а скорость окисления после достижения предельного значения, соответствующего нецепному окислению, не изменяется. Рассмотренные выше кинетические особенности не наблюдаются и при использовании в эластомерах кетонов в качестве сенсибилизаторов, поскольку основной первичный фотопроцесс в данном случае — диссоциация по связи С—С с образованием пары низкомолекулярных радикалов, которые с большой вероятностью выходят из клетки и реагируют с НР с образованием термически устойчивых продуктов.

В заключение необходимо отметить, что результаты работы свидетельствуют о возможности управлять эффективностью некоторых применяемых на практике фотосенсибилизаторов путем использования дополнительно вводимых акцепторов алкильных радикалов. В то же время, имеющиеся данные показывают, что при правильном выборе фотоинициатора и ингибитора можно надежно рассчитывать кинетические параметры фотоокисления и использовать ингибиторный метод для определения скорости фотоинициирования.

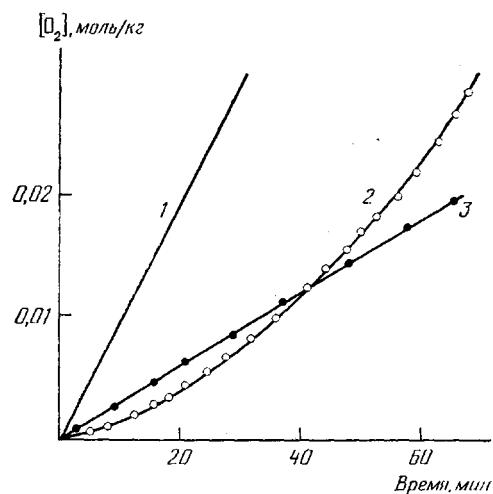


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода при сенсибилизированном бензофеноном (0,06 моль/кг) окислении изопренстирольного термоэластопласта без стабилизатора (1), в присутствии  $4 \cdot 10^{-5}$  (2) и  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/кг нитрила (2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-N-мофолино-1,2,5-тетрагидропиридинил-5)-3-пропионовой кислоты (3)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бутягин Г. П., Иванов В. Б., Шляпинтох В. Я. Пласт. массы, 1979, № 7, с. 15.
2. Иванов В. Б., Овчинников В. Н., Пестов С. С. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 5, с. 388.
3. Иванов В. Б., Ли Ден Су, Лозовская Е. Л., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1711.
4. Селихов В. В., Иванов В. Б., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 2, с. 231.
5. Perrin F. C. r. Acad. sci., 1924, t. 178, p. 1978.
6. Куценкова А. В., Карпухин О. Н. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 344.
7. Grattan D. W., Carlsson D. J., Howard J. A., Wiles D. M. Canad. J. Chem., 1978, v. 57, № 10, p. 2834.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13.I.1986

УДК 541.64:532.77:539.2

### ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИАМИДОВ И СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Тиканова Л. Я., Волохина А. В., Калмыкова В. Д.,  
Кудрявцев Г. И., Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М.

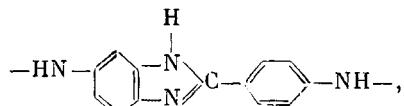
В предыдущих публикациях описаны некоторые свойства сернокислотных анизотропных растворов сополиамидов, содержащих наряду со звенями поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) небольшое количество других звеньев [1] и смесей ПФТА с различными полимерами [2]. При этом был сделан вывод о том, что соответствующим подбором состава сополимеров и смесей полимеров можно варьировать температуру перехода твердых растворов в жидкое (текучее) состояние. Отмечено влияние химического строения полимера, вводимого в ЖК-раствор ПФТА, на эту температуру и вязкость растворов: полимеры, близкого к ПФТА строения (ПА), оказывают наименьшее воздействие на указанные свойства растворов.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование поведения сополимеров в анизотропных растворах серной кислоты и физической смеси полимеров с одинаковым суммарным составом элементарных звеньев.

В качестве объектов исследования были выбраны сополиамиды, содержащие наряду со звеньями ПФТА 5 мол. % звеньев следующего строения:



сополиамид I



сополиамид II

а также тройной сополимер, содержащий по 2,5 мол. % этих же звеньев (III). Выбор указанных сополиамидов обусловлен жесткоцепным характером ароматических ПА на основе сополимеризуемых мономеров, что должно способствовать сохранению ЖК-порядка в растворе, как это показано в работе [1]. Для смеси с ПФТА в соответствии с поставленной задачей были использованы полимеры следующих формул:

