

Влияние отжига при 140° в течение 1 ч на свойства пластмасс на основе ацетата целлюлозы

Пластификатор	φ , %	σ , МПа	ε , %	A , кДж/м ²	Теплостойкость, °C	T_x°
Олигоэфир	20	75±1/80±2	10±1/10±1	25/48	110/120	+15/+20
	30	51±1/53±3	12±2/14±3	23/56	91/103	+5/-5
	40	38±4/40±1	16±4/14±2	82/58	78/93	-5/-5
	50	34±1/36±2	25±2/16±1	82/35	64/80	-5/-5
ДМФА	40	45±2/32±3	13±1/18±4	90/100	66/70	-10/-10

Примечание. Величины в числителе получены до, а в знаменателе после отжига образцов.

Следует подчеркнуть, что система после отжига при температурах, близких к комнатной, оказывается термодинамически неравновесной. Поэтому с течением времени возможно возрастание содержания пластификатора, находящегося в одной фазе с полимером, и соответствующее изменение свойств композиции.

Таким образом, использование изученных пластификаторов позволяет получать пластмассы на основе ацетата целлюлозы с повышенными значениями прочности, теплостойкости и температурного диапазона эксплуатации материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барштейн Р. С. Пласт. массы, 1971, № 8, с. 19.
2. Szczepanek A. Kunststoffe, 1979, B. 69, № 12, S. 921.
3. Владимиров Ю. И., Малинин Л. Н., Акугин М. С. Пласт. массы, 1973, № 1, с. 24.
4. Фоменко Б. А., Васильев Б. В., Наймарк Н. И. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 3, с. 189.
5. Аким Э. Л., Перепечкин Л. П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы. М.: Лесная пром-сть, 1971, с. 190.
6. Фридман О. А., Наймарк Н. И., Кособуцкая А. А., Малинин Л. Н., Владимиров Ю. И., Засецин А. Г. А. с. 1054374 (СССР).—Опубл. в Б. И. 1983, № 42, с. 113.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
11.III.1985

УДК 541(64+14):547(416+551)

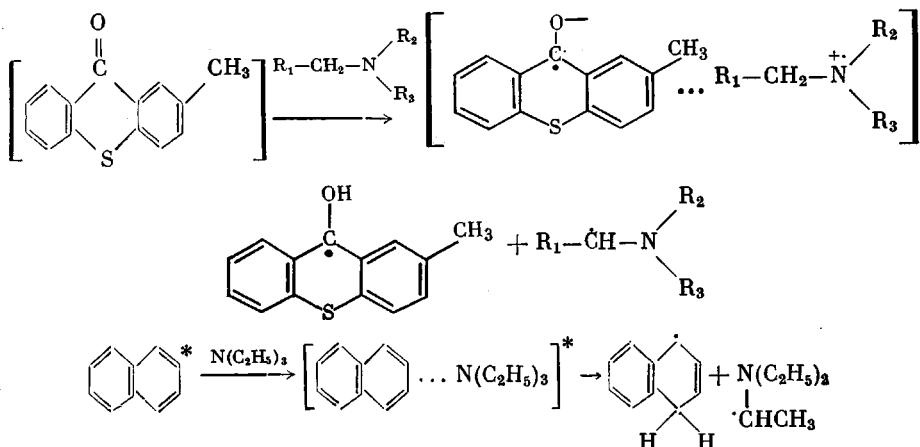
О МЕХАНИЗМЕ СИНЕРГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ АМИНОВ В РАДИКАЛЬНОЙ ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Климов Е. С., Ким Ф., Труфанова К. А.,
Филоненко В. И., Охлобыстин О. Ю.

В качестве эффективных инициаторов фотополимеризации большое распространение получили бинарные смеси ароматических акцепторов с аминами [1, 2]. В роли акцепторов выступают тиоксантон и его производные [3, 4], бензофенон [5], конденсированные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен) [6]. Ряд аминов широко

варьируется. Синергическим действием в паре с бензофеноном обладают, например, ароматические и алифатические амины, диамины, полiamины [7].

В реакциях карбонилсодержащих производных или конденсированных углеводородов под действием облучения предполагается перенос электрона и протона от амина с низким окислительным потенциалом на возбужденный акцептор через различные промежуточные состояния, включающие образование комплексов с переносом заряда. Для 2-метилтиоксантона [1, 3] и нафталина [6] с аминами предполагаемые механизмы реакций представлены следующим образом:



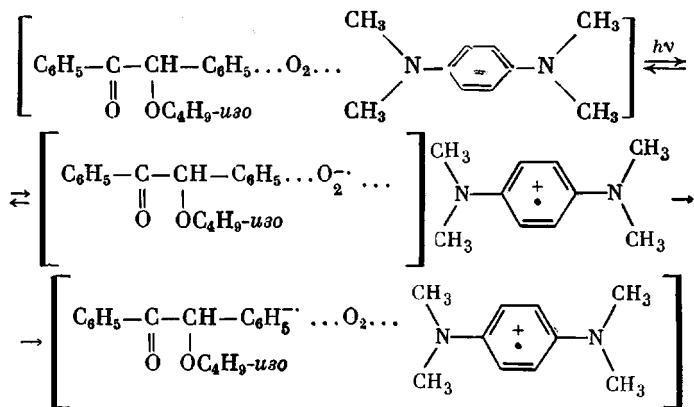
В отдельных работах имеются данные об инициирующей роли кислорода в фотохимической генерации радикалов, в частности об образовании синглетного кислорода ${}^1\text{O}_2$ и гидропероксидов в системе гидразин – третичные амины [8]. Все же синергизм совместного действия акцепторов и аминов в присутствии кислорода остается во многом неясным.

Методом ЭПР были получены прямые доказательства участия кислорода в подобных превращениях. В качестве модельной использовали донорно-акцепторную пару N,N' -тетраметил-*n*-фенилендиамин – изобутиловый эфир бензоина.

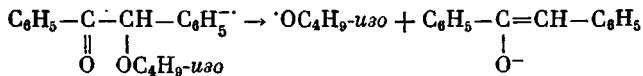
При смешении эфира бензоина и амина в вакууме (0,133 Па) сигнал ЭПР не наблюдается. УФ-облучение вакуумированной смеси также не приводит к стабильным радикальным продуктам. При вскрытии ампулы на воздухе или растворении на воздухе тетраметил-*n*-фенилендиамина в изобутиловом эфире бензоина смесь темнеет, в спектрах ЭПР (модифицированный радиоспектрометр РЭ-1301) фиксируется катион-радикал тетраметил-*n*-фенилендиамина (рис. 1, а). Концентрация радикала резко возрастает при УФ-облучении. Смесь реагентов окрашивается в синий цвет – «синий Вурстера». Через несколько минут синяя окраска раствора меняется на желтоватую, сигнал ЭПР исчезает. Повторная фотостимуляция вновь приводит к появлению парамагнетизма. Многократность накопления и гибели катион-радикала на воздухе зависит от концентрации взятого амина. Спектр ЭПР был смоделирован в тех же условиях окислением N,N' -тетраметил-*n*-фенилендиамина смесью $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{Br}_2$ (рис. 1, б).

Условия наблюдения катион-радикала амина свидетельствуют о важной роли кислорода в процессе переноса электрона от донора (амина) на акцептор (изобутиловый эфир бензоина). Подобную ситуацию уже наблюдали при исследовании фототермолептических композиций, где кислород являлся активным участником переноса электрона от поли-*N*-винилкарбазола на трифенилпиролиперхлорат, а в спектрах ЭПР фиксировали пирианильный радикал [9]. Следовательно, подобного рода процессы имеют достаточно общий характер.

Логично предположить, что на первой стадии окислительно-восстановительных превращений образуется тройной переходный комплекс, в котором после облучения электронно-возбужденное состояние дезактивируется путем необратимого переноса электрона от амина к эфиру бензоина через анион-радикал кислорода.



Стабилизация катион-радикала амина осуществляется выбросом изобутильного радикала из анион-радикала изобутилового эфира бензоина



Анион енолята бензоина и служит противоионом для катион-радикала тетраметил-*n*-фенилендиамина. Изобутильный радикал зафиксирован

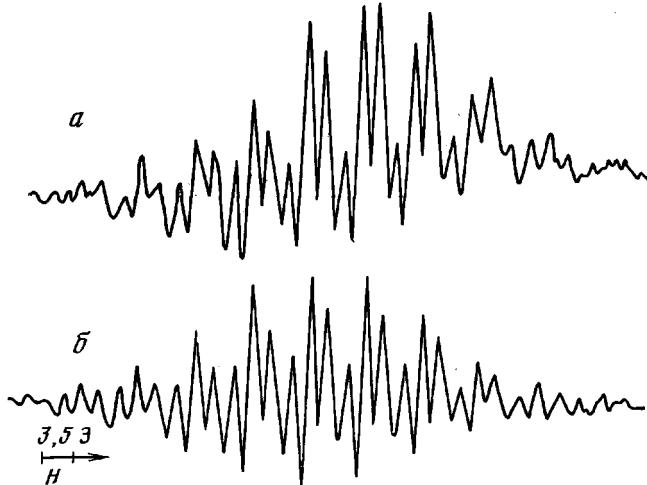
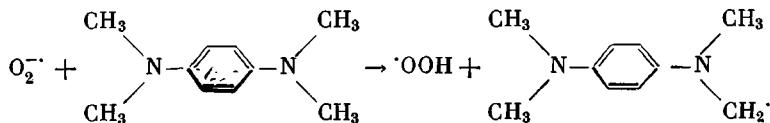


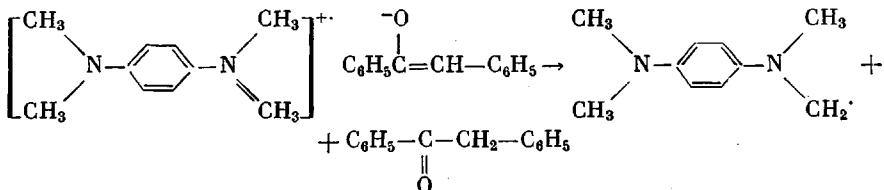
Рис. 1. Спектр ЭПР катион-радикала тетраметил-*n*-фенилендиамина на воздухе при 25°: *a* – полученный в реакции изобутилового эфира бензоина с амином; *b* – модельный спектр, полученный окислением амина смесью $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{Br}_2$

рован при введении в систему спиновой ловушки – 2,4,6-три-*трет*-бутилнитрозобензола. Спектр ЭПР представляет собой триплет 1:1:1 с $a_N = 15,7$ Гц и соответствует описанным в литературе аддуктам нитрозобензола с RO[·]-радикалами [40]. В тех же условиях нитрозобензол не окисляет тетраметил-*n*-фенилендиамин. Сигнал ЭПР не появляется ни до, ни после УФ-облучения (растворитель бензол).

Анион-радикал кислорода O_2^- может играть двоякую роль — переносчика электрона и депротонирующего агента [11].

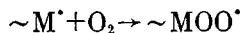


Кроме того, в качестве депротонирующего агента может выступать и анион бензоина (внутримолекулярный перенос протона).



Образующийся фенилбензилкетон также является инициатором фотополимеризации.

Кислород ингибирует свободно-радикальные реакции полимеризации вследствие автоокисления бензоина или его производных, а также за счет реакций с углеводородными радикалами с образованием активных перокси-радикалов



Синергизм действия аминов в паре с фотоинициатором типа бензоина или его эфиров заключается, во-первых, в связывании системой кислорода, который не только не оказывает ингибирующего действия, но выступает в роли первичного фотоинициатора реакции полимеризации и, во-вторых, в генерации дополнительных активных радикалов, включающихся в стадию роста цепи. Один из радикалов гидропероксидный.

Эффективность генерации активных радикалов в смеси изобутиловый эфир бензоина — N,N' -тетраметил- p -фенилендиамин на воздухе и в вакууме изучали введением в реакционную смесь 2,2',6,6'-тетраметил-пиперидон-1-оксила. Уменьшение концентрации стабильного в обычных условиях иминоксила связано с его реакциями с образующимися из фотоинициирующей композиции радикалами. ЭПР-измерения проводили в бензольных растворах. Концентрация иминоксильного радикала 10^{-3} моль/л и амина $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. На рис. 2, а показана концентрационная гибель иминоксильного радикала в системе эфир бензоина — амин при УФ-облучении (лампа ДРТ-1000, расстояние 30 см). Видно, что в присутствии кислорода воздуха уменьшение концентрации иминоксильного радикала происходит быстрее, чем в вакууме, т. е. на воздухе генерация активных радикалов из инициирующей системы происходит более эффективно.

Для отверждения в работе брали смесь, состоящую из трех компонентов: диметакрилат триэтиленгликоля (25%), триметилолпропантриакрилат (25%), диакрилат диглицилового эфира диоксипропилдифенилолпропана (50%).

Методом ЭПР по концентрационной гибели иминоксильного радикала на воздухе была определена оптимальная концентрация инициирующей смеси эфир бензоина — амин в весовых процентах относительно смеси мономеров (растворитель бензол). На рис. 2, б приведены три значения концентрации — 4, 6 и 20% фотоинициаторов. Уменьшение концентрации иминоксила в первых двух случаях практически одно и то же. Для 20%-ного содержания фотоинициатора гибель иминоксила замедляется, вероятно, протекают различные вторичные процессы, накладывающиеся на основной процесс полимеризации.

В отсутствие N,N'-тетраметил-*n*-фенилендиамина изобутиловый эфир бензоина (5%) отверждает слой смеси акрилатов за 2 мин (реакционную смесь наносили на алюминиевую фольгу, прижимали пластинкой из оргстекла и освещали ртутной лампой ДРТ-1000 с расстояния 30 см). В присутствии N,N'-тетраметил-*n*-фенилендиамина (5%) время отверждения составило 30 с.

Полноту отверждения контролировали электрохимическим окислением полимеризующейся смеси в режиме циклической вольтамперометрии. Для электрохимического окисления из смеси мономеров активен только

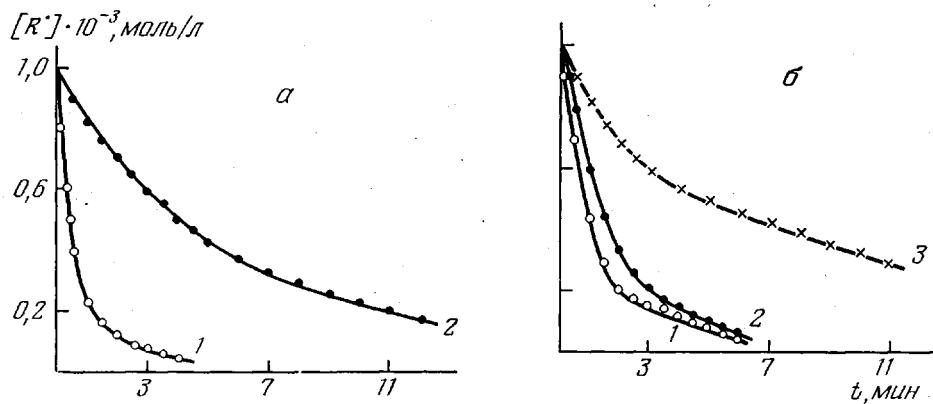


Рис. 2. Изменение концентрации иминоксильного радикала при УФ-облучении в присутствии смеси изобутиловый эфир бензоина – тетраметил-*n*-фенилендиамин (а) и смеси инициаторов и мономеров (б). а: 1 – воздух, 2 – вакуум; б: концентрация смеси инициаторов: 1 – 4, 2 – 6, 3 – 20%

диакрилат диглицилового эфира диоксипропиленфенилолпропана. Он необратимо окисляется на платиновом электроде; потенциал окисления $E_a = -1,40$ В. За время полного отверждения принимали время полного исчезновения волны окисления мономера (полярограф LP-7, рабочий электрод платиновый, электрод сравнения насыщенный каломельный, растворитель CH_3CN ; фоновый электролит Bu_4NBF_4).

ЛИТЕРАТУРА

- Пронина И. А., Ющенко Т. С., Уваров А. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1980, № 2, с. 31.
- Baumann H., Timpe H.-J., Böttcher H. Z. Chem., 1983, B. 23, S. 197.
- Liebermann R. A. Rad. Curing, 1981, № 8, p. 13.
- Amirzadeh G., Schnabel W. Makromolek. Chem., 1981, B. 182, S. 2831.
- Kubota H., Ogiwara Y. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 11, p. 2683.
- Kubota H., Ogiwara Y. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 7, p. 2425.
- Ghosh P., Chowdhury D. K. J. Macromol. Sci., 1983, v. 20, № 3, p. 519.
- Xinde F., Voong S. T. In: Internat. Macromol. Symp. Amherst, 1982, p. 117.
- Охлобыстин О. Ю., Климов Е. С., Бумбер А. А., Монастырская В. И. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1982, № 6, с. 452.
- Зубарев Б. Е., Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т. Успехи химии, 1979, т. 48, № 8, с. 1361.
- Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю. Успехи химии, 1979, т. 48, № 11, с. 1968.

Северо-Осетинский государственный
университет им. К. Л. Хетагурова

Поступила в редакцию
12.III.1985