

пространства) и эксплуатационных характеристик получаемых пористых систем, в частности показателей деформационно-прочностных свойств.

Как видно из данных, представленных на рис. 3, увеличение экспозиции в ДМФА при данных условиях сказывается как на приросте начального модуля упругости E , предела текучести σ , так и разрывного удлинения ε . При анализе полученных кривых растяжения пористых систем обращает на себя внимание тот факт, что наиболее значимые изменения отмеченных показателей наблюдаются в интервале изменения выдержки в ДМФА при 138° 1–6 мин, что позволяет варьировать показатели эксплуатационных характеристик полученных систем в достаточно узком временном интервале с целью расширения областей возможного практического использования полученных пористых систем.

Характерные для гелей величины коэффициентов взаимодиффузии близки к величинам порядка 10^{-7} см²/с [5]. Это означает, что в течение 1 мин перераспределение компонентов в результате распада может произойти на масштабах до 20 мкм и ниже. Из электронно-микроскопических снимков следует, что характерные черты пористой структуры при минутной выдержке имеют максимальные размеры 20–30 мкм. Очевидно, что в условиях эксперимента именно этот масштаб является предельным для разрастания областей, обогащенных смесью растворитель – осадитель. Дальнейшее повышение выдержки в ДМФА до >6 мин приводит только к коалесценции мелких микрообластей без существенной перестройки более крупных областей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахомов С. И., Селихова В. И., Фелин М. Г., Бакеев Н. Ф., Андрианова Г. П. // Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. конф. «Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для их переработки в изделия». Т. 2. М., 1982. С. 29.
2. Селихова В. И., Пахомов С. И., Фелин М. Г., Бакеев Н. Ф., Зубов Ю. А., Андрианова Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1647.
3. Липатов Ю. С., Пахомов С. И., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Оранская Е. И., Фелин М. Г., Андрианова Г. П. // Докл. АН УССР. Б. 1985. № 2. С. 48.
4. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. С. 296.
5. Tanaka T., Hocker L. O., Benedek G. B. // J. Chem. Phys. V. 59. № 9. Р. 5151.
6. Киселев А. В.; Древинг Б. П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М., 1973. С. 198.
7. Джайл Ф. Х. Полимерные моноокристаллы. М., 1968. С. 552.
8. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 368.
9. Hermans P. H., Weidinger A. // Makromolek. Chem. 1961. В. 44/46. № 3. С. 24.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
12.VI.1987

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

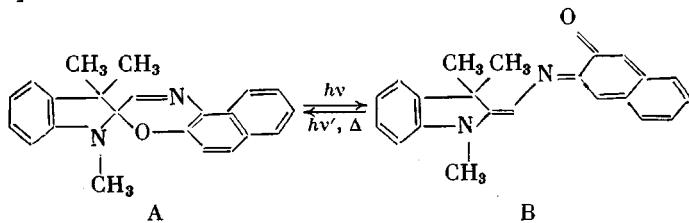
УДК 541(14+64)

ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА СПИРОИНДОЛИНОНАФТОКСАЗИНА В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Арсенов В. Д., Гнатко Н. Н., Манджиков В. Ф.

Спироиндолинооксазины (СПО) относятся к новому классу фотохромных соединений, характеризующемуся высокой светостойкостью [1]. Процесс фотохромных превращений СПО заключается в разрыве связи С—О исходной формы А при воздействии УФ-излучения, образовании окрашен-

ного хиноидного состояния В, которое после прекращения облучения возвращается в состояние А в результате термической или фотохимической реакции [2]



Состояние В реализуется, по-видимому, через возбужденное синглетное состояние формы А [3] и существует в растворе в виде двух форм, которые обнаруживаются по спектрам комбинационного рассеивания [4]. В стек-

Фотохромные характеристики индолиноспиронафтооксазина, диспергированного в полимерной матрице

Полимер	T_c°	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Φ_B	$t_{\text{обл}}$, мин	$t_{\text{обл}}$, с	$k \cdot 10^3$, с^{-1}	
						k_1	k_2
ПК	149	560 _{пл} , 605	0,08 0,01	10 8	71 85	9 40	0,2 2,3
ПММА	115	560 _{пл} , 600	0,10	0,1	4	160	5,1
			—	1	9	65	3,2
			—	8	17	74	3,0
			—	60	25	53	1,8
			0,04	0,1	7	129	10,5
ПС	93	590, 620 _{пл}	0,10	10	20	25	1,9
			0,05	0,1	9	103	7,3
ПВБ	57	570 _{пл} , 615	0,09	8	62	33	1,2
			0,07	8	68	17	1,2
ПКД	65	580 _{пл} , 615	0,11	8	76	13	2,1
АС	60	565 _{пл} , 605	0,16	0,1	4	181	28
			—	8	9	110	8,3
			—	60	18	49	2,8
Толуол	—	590, 620 _{пл}	0,20	0,1—60	—	66 *	—
Метанол	—	570 _{пл} , 615	0,21	0,1—60	—	87 *	—

* При 10°.

лообразной полимерной матрице процесс термического обесцвечивания состояния В по сравнению с растворами усложняется, что связывают с дисперсностью химических реакций в твердом теле [5].

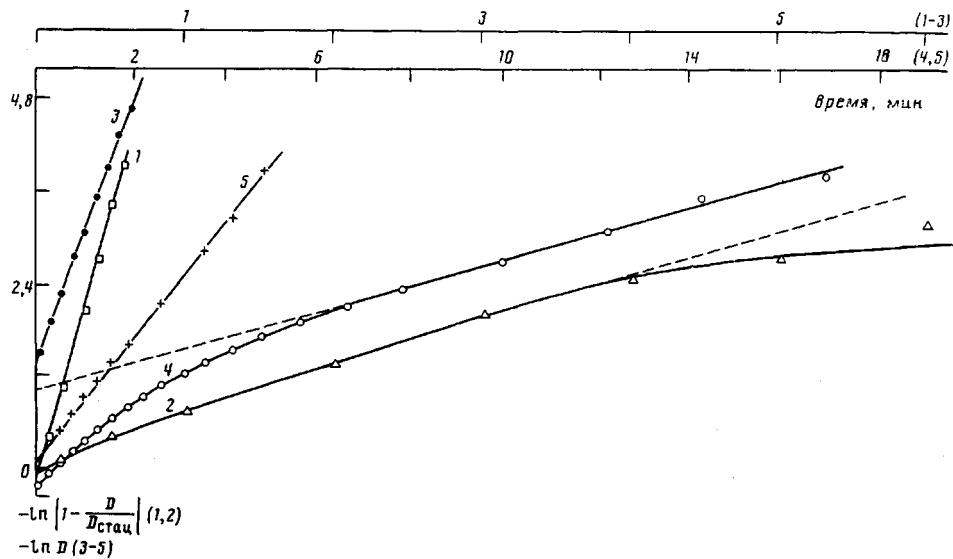
Нами изучены фотохимическая и термическая реакции индолиноспиронафтооксазина СПО-1, приведенной выше формулы, в различных стеклообразных матрицах с целью выявления влияния природы полимерного носителя на фотохромизм соединения.

Изучены полимерные пленки толщиной 250 мкм, содержащие 2 вес.% СПО-1, полученного по методу [3] и имеющего $T_{\text{пл}}=124-125^\circ$, совпадающую с литературным значением. Пленки готовили методом полива 10%-ного раствора полимера, со-

держащего СПО-1, на стеклянную подложку с последующим высушиванием на воздухе в течение недели и дальнейшим вакуумированием при 50° и 266 Па в течение 16 ч. Полученные пленки отжигали при температуре, превышающей температуру стекловидности полимерной матрицы T_c на 20° в течение 35 мин. В качестве полимерной матрицы использовали ПК, ПММА, ПС, поливинилбутират (ПВБ), полизифир пимелиновой кислоты и бисфенола А (ПКД), сополимер бутилметакрилата с метакрилоамидом (АС), значения T_c которых приведены в таблице. Растворителем при изготовлении пленок для ПВБ служил этанол, для ПК – дихлорэтан и для остальных полимеров – толуол.

Изучены также растворы СПО-1 с концентрацией $(1-5) \cdot 10^{-5}$ моль/л в толуоле и метаноле, очищенных обычным способом.

Пленки и растворы облучали светом лампы ДРШ-500 с длиной волны 365 и 578 нм, интенсивность I_0 , которой составляла по данным датчика РТН-30 1,1 и



Кинетические кривые фотоокрашивания (1, 2) и термического обесцвечивания (3, 4) СПО-1 в растворе в толуоле и в пленке ПКД (фотооблучение 8 мин); 5 – быстрая составляющая кривой 4

4,3 мВт/см² соответственно. Фотоиндуцированные спектры пленок и растворов, кинетику фотопереакций и термического обесцвечивания измеряли при комнатной температуре на приборе VSU-2Р, снабженном дополнительным монохроматором ДМР-4, помещенным перед ФЭУ прибора. Квантовый выход фотоокрашивания φ_f , фотообесцвечивания под действием УФ-света φ_a и видимого света φ_a' определяли по методике [6] с точностью 25%; кинетику термической реакции зондировали до уровня 90–96% обесцвечивания. При расчете квантового выхода фотопереакции использовали величину коэффициента экстинкции окрашенной формы ε_f , равную $7,3 \cdot 10^4$ л/моль·см [3].

При УФ-облучении образцы пленок ПК, ПММА, ПС, ПВБ, ПКД, АС, содержащие СПО-1, переходят из бесцветного в окрашенное состояние, характеризующееся поглощением в видимой области спектра при 400 и 600 нм. Положение максимума интенсивной длинноволновой полосы λ_{\max} приведено в таблице. После выключения света пленки самопроизвольно возвращаются в исходное бесцветное состояние. Реакция обесцвечивания ускоряется при воздействии видимого света. Процесс фотоокрашивания – обесцвечивания может быть повторен многократно без изменения фотоиндуцированной плотности.

Фотохромное поведение СПО-1 в растворе в толуоле и в метаноле подобно изложенному для пленок и полностью описывается в рамках приведенной выше схемы фотохромной реакции $A \xrightleftharpoons[hv]{hv, \Delta} B$ согласно [6] (рисунок). Найденные величины φ_a и φ_a' для растворов не превышают 0,001.

Значения φ_B и константы скорости термического обесцвечивания k даны в таблице.

В изученных полимерных матрицах кинетика фотохромной реакции СПО-1 усложняется и не может интерпретироваться простыми уравнениями [6], пригодными для растворов (рисунок). Поэтому квантовый выход φ_B и φ_A пленок оценивали из начального участка кинетических кривых фотопреакций по уравнению

$$\frac{dD}{dt} (t \rightarrow 0) = I_0 \varphi \epsilon_B (1 - 10^{-D'}),$$

где D – оптическая плотность формы B ; D' – исходная оптическая плотность на длине волн облучения. Найденные значения φ_B и φ_A являются верхними предельными значениями квантового выхода (таблица). Для пленок, как и растворов, φ_A' не превышает 0,001.

Термическая реакция пленок зависит от процесса фотоокрашивания (таблица). Из таблицы, в которой на примере ПММА, ПС, АС, приведено характерное поведение пленок, видно, что с увеличением продолжительности облучения время полуобесцвечивания образцов $t_{0,5}$ возрастает. Однако независимо от фотопреакции термический процесс может быть представлен в первом приближении двумя параллельными реакциями первого порядка (рисунок) согласно уравнению

$$D = D_1 \exp(-k_1 t) + D_2 \exp(-k_2 t),$$

где D_1 и D_2 – вклад соответствующей реакции в общий процесс.

Найдено, что величины D_1 и D_2 не зависят от фотопреакции и для нетожженных пленок, характеристики которых приведены в верхних строках таблицы для каждого образца, составляют 76 и 24% в пределах 30%-ной точности определения. Отжиг перераспределяет вклады D_1 и D_2 , которые принимают значения 36 и 64% для ПК, 65 и 35% для ПММА, ПС, ПВБ и не влияет на характеристики ПКД и АС. Для пленок влияние фотопреакции на термический процесс связано, таким образом, с понижением значений k_1 и k_2 (таблица). Отжиг пленок приводит не только к перераспределению вкладов D_1 и D_2 , но и заметно уменьшает φ_B образцов ПК, ПММА, ПС, характеризующихся сравнительно высокой T_c .

Влияние отжига пленок с добавкой СПО-1, способствующего удалению пластифицирующих следов растворителя и гомогенизации образцов, показывает зависимость реакций фотоокрашивания и термического обесцвечивания от жесткости полимерной матрицы. Уменьшение жесткости полимеров, определяемой значением T_c , облегчает протекание фотохромной реакции СПО-1, как видно из приведенного в таблице ряда полимеров. Влияние полярности матрицы, согласно данным для модельных растворов в толуоле и метаноле, незначительно. Требование достаточного свободного объема полимерной матрицы для реализации фотохромной реакции определяется заметной геометрической перестройкой молекулы фотохрома и находится в соответствии с приведенной выше схемой фотохромизма спирокказинов [2].

Раннее подобное определяющее влияние стеклообразного полимера на фото- и термическую реакцию было отмечено для хорошо изученных и близких по строению индолиноспиропиранов, окрашенная форма которых представляет собой развернутую мероцианиновую структуру [7, 8]. Аналогия в поведении СПО-1 и индолиноспиропиранов, в частности индолиноспиронафтопирана (СПП), проявляется и в зависимости термической реакции от фотопреакции [9, 10]. Вместе с тем характер такой зависимости для СПО-1 и СПП различается. Термическая реакция СПП в ПС включает три составляющие первого порядка, вклад которых в процессе фотопреакции перегруппированывается в пользу долгоживущего состояния без изменения значений констант скорости и сопровождается спектральным

перераспределением [9]. Для СПО-1 найдено лишь две составляющие термической реакции, вклад которых остается постоянным, значение констант скорости заметно уменьшается, а трансформация спектра не обнаруживается.

Рассмотренная особенность поведения индолиноспиропиранов связана с существованием ограниченного набора фотохромных кинетических элементов, включающих фотохром и полимерное микроокружение, и тенденцией к накоплению долгоживущих элементов в результате фоторазрушения короткоживущих элементов или превращения короткоживущих элементов в долгоживущие [10].

Замедление термической реакции СПО-1 в полимерах не объясняется в полной мере приведенной моделью. Монотонное уменьшение эффективных констант скорости СПО-1 может быть обусловлено высокой концентрацией соединения в полимерной матрице, составляющей 0,05 моль/л. При такой концентрации молекулы фотохрома будут располагаться в полимере в виде агрегатов, размещающихся в местах с наибольшим свободным объемом, например в дефектах между макромолекулами и боковых цепях. Фотооблучение агрегатов первоначально затрагивает отдельные молекулы фотохрома, скорость термической реакции которых приближается к таким в растворе. Дальнейшее фотооблучение, размеживая полимерное микроокружение, обеспечивает возможность взаимодействия в агрегатах окрашенной и бесцветной форм и образования новых ассоциированных окрашенных состояний, которые могут обесцвечиваться с меньшей скоростью. В спектрах поглощения такие образования могут и не обнаруживаться, так как характерным свойством СПО-1 является слабая спектральная зависимость от природы полимерной матрицы (таблица) и растворителя [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Chu N. J. C. // Sol. Energy Mater. 1986. V. 14. № 3–5. P. 215.
2. Grummt U. V., Reichnenbacher M., Paetzold R. // Tetrahedron Letters. 1981. V. 22. № 40. P. 3945.
3. Chu N. J. C. // Canad. J. Chem. 1983. V. 61. № 2. P. 300.
4. Kluter U., Schneider S., Hub W. // Z. phys. Chemie. Neue Folge. 1987. B. 154. № 1. S. 91.
5. Tsutsui T., Hatakeyama A., Saito S., Irie M. // Chem. Phys. Letters. 1986. V. 132. № 6. P. 563.
6. Кардаш Н. С., Кронгауз В. А., Зайцева Е. П., Мовшович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 390.
7. Smets G. // Advances Polymer Sci. 1983. V. 50. P. 17.
8. Арсенов В. Д., Мальцев С. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 193.
9. Miura M., Hayashi T., Akutsa F., Nagakubo K. // Polymer. 1978. V. 19. P. 349.
10. Арсенов В. Д., Черкашин М. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 6. С. 1268.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов
и красителей

Поступила в редакцию
22.VI.1987

УДК 541.64:536.4

ВЛИЯНИЕ БРОМИРОВАННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДОВ НА ГОРЕНЬЕ И ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИСТИРОЛА

Антонов А. В., Гитина Р. М., Оксентьевич Л. А.,
Степанов А. Н., Перов А. А., Новиков С. Н.

Бромсодержащие полимеры находят применение как высокомолекулярные антипирены для ряда полимерных материалов [1]. В качестве антипиренов такого типа представляют интерес бромированные полифениленоксиды (БПФО) [2]. Их термические свойства в значительной степени