

5. Перепечко И. И., Кузьмин В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 930.
 6. Перепечко И. И., Ушаков Л. А., Барштейн Р. С. // Пласт. массы. 1971. № 10. С. 35.
 7. Phillips D. W., North A. M., Pethrick R. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21. № 7. Р. 1859.
 8. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. 535 с.

Московский автомеханический
институт

Поступила в редакцию
20.02.89

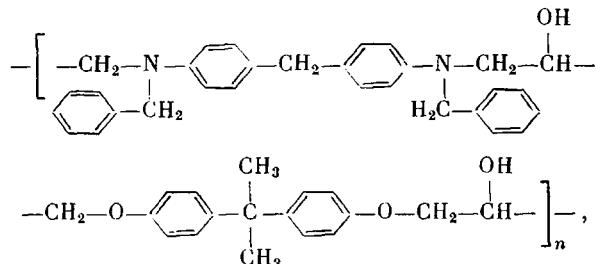
УДК 541(14+64+49):547.553.1

© 1989 В. А. Ткачев, Е. И. Мальцев, А. В. Ванников, А. Ю. Крюков

ИМПУЛЬСНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ ФОТОЛИЗ ЭЛЕКТРОННЫХ
ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ
ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИАДДУКТОВ АРОМАТИЧЕСКИХ
ДИАМИНОВ С ДИЭПОКСИДАМИ

В твердых полимерных средах изучено влияние молекулярного строения производных 4,4'-диаминодифенилметана, являющихся донорами электронов, на механизм различных стадий фотопревращений донорно-акцепторных комплексов, который включает первичный межмолекулярный перенос электрона и последующие темновые стадии отрыва у донора протона и электрона. Переход от низкомолекулярных доноров к их макромолекулярным аналогам меняет характер элементарных реакций фотопревращений комплексов. В жесткой полимерной матрице при 77 К в силу макромолекулярной природы донора при селективном фотолизе комплексов за первичным переносом электрона следует отрыв атома водорода у донора.

Полимерные электронные донорно-акцепторные (ЭДА) комплексы между ароматическими аминами и галогенуглеводородами широко исследуются в связи с использованием материалов на их основе в качестве сред для оптической регистрации информации [1]. Как правило, низкомолекулярные компоненты вводятся в слой полимерного связующего. Однако некоторые полимеры, содержащие в основной цепи группы, обладающие достаточно сильными ЭДА-свойствами, способны образовывать комплексы с соответствующими низко- и высокомолекулярными компонентами [2]. К числу таких полимеров относятся линейные полияддукты N,N'-дibenзил-4,4'-диаминодифенилметана с 2,2-бис-(4-[2,3-эпоксипропокси]фенил)-пропаном (АП)

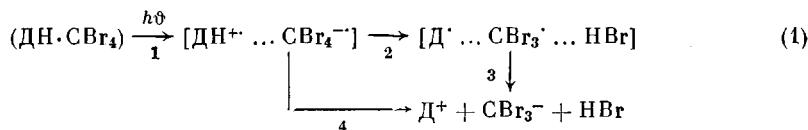


где $n=14$, $M=1,1 \cdot 10^4$. Эти полимеры используют в электрофотографии [3].

АП предварительно очищали переосаждением из CHCl_3 в CCl_4 . Четырехбромистый углерод, служивший акцептором, трехкратно перекристаллизовывали в гексане. Образцы готовили в виде слоев АП (40–80 мкм), получаемых методом полива из раствора в CHCl_3 . Использовали лазерную установку (Nd:ИАГ-лазер), генерирующую одиночные импульсы излучения (длительность $\sim 10^{-8}$ с, длина волны 353 нм, энергия

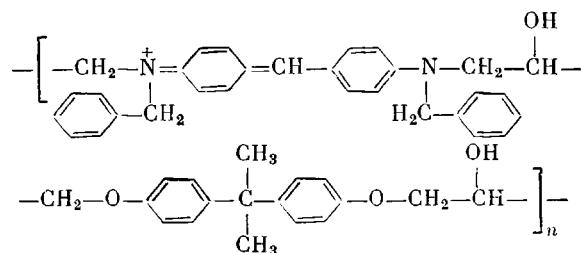
в импульсе 30 мДж), в сочетании со скоростной спектрофотометрической регистрирующей системой со временем восстановления $7 \cdot 10^{-9}$ с [4]. Фотолиз пленок при 77 К проводили в сосуде Дьюара, выполненным в виде оптической кюветы.

Ранее [5] подробно исследовали механизм фотолиза ЭДА-комплексов между СBr₄ и низкомолекулярным аналогом звена АП, а именно N,N,N'N'-тетраметил-4,4'-диаминодифенилметаном (ДН), в твердых слоях ПВХ. Было экспериментально доказано, что сразу после фотопереноса электрона с ДН на СBr₄ внутри ЭДА-комплексов (ДН·СBr₄) при селективном возбуждении в полосу переноса заряда следуют реакции



В настоящей работе на примере системы АП – СBr₄ изучен вопрос о том, как влияет переход от полимерной ЭДА-системы с низкомолекулярными донорными компонентами (ДН) к ЭДА-комплексам, в которых донор подобного химического строения входит в состав основной цепи макромолекулы, на элементарные стадии переноса протона (2) и электрона (3) (схема (1)) при фотовозбуждении.

АП с СBr₄ формирует ЭДА-комплекс состава (АП·СBr₄) с полосой переноса заряда в области 350–430 нм (рис. 1, спектр 1). При освещении системы в полосе поглощения комплекса образуется интенсивно окрашенный продукт фотоокисления типа Гидрола Михлера (АП₁⁺) [6]



Излучение с длиной волны $\lambda=353$ нм поглощается как комплексом (АП·СBr₄), так и полигидроксиполиэтиленом АП (рис. 1, спектры 1 и 2 соответственно). В отсутствие СBr₄, т. е. при возбуждении АП, спектры короткоживущих продуктов фотолиза состояли из нескольких полос (кривые 3 и 4). Полоса поглощения с $\lambda=490$ нм принадлежит катион-радикалу АП⁺, а полоса с $\lambda=630$ нм – окрашенному продукту АП₁⁺. В присутствии СBr₄, т. е. при возбуждении комплекса, сразу после импульса лазера спектр первичных частиц имел форму, представленную кривой 1 (рис. 2). В спектре поглощения короткоживущих продуктов присутствуют полосы с $\lambda=490$ и 590 нм, а также полоса поглощения стабильного окрашенного продукта (АП₁⁺) ($\lambda=630$ нм). Анализ характера превращений позволяет заключить, что механизм образования АП₁⁺ в целом сходен с переходом ДН из лейко-формы в окрашенную Д⁺ по схеме (1). Параметры наблюдае-

Положения максимумов полос поглощения ЭДА-комплексов производных 4,4'-диаминодифенилметана с СBr₄ и продуктов их фотолиза

Система	Значения λ (нм) для			
	ЭДА-комплекса	катион-радикала	радикала	окрашенной формы
ПВХ – ДН – СBr ₄	360	470	570	610
АП – СBr ₄	~380	490	590	630

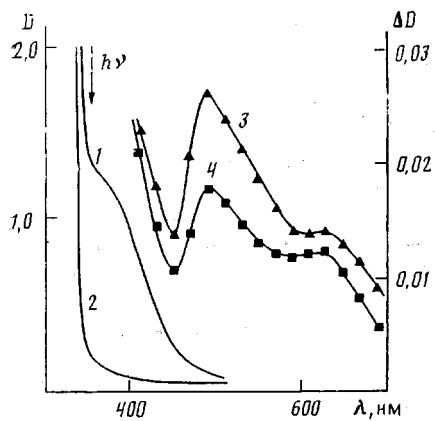


Рис. 1

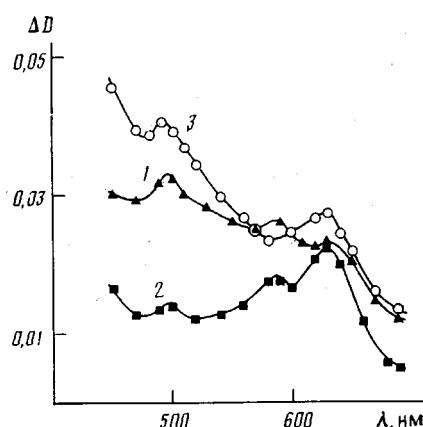


Рис. 2

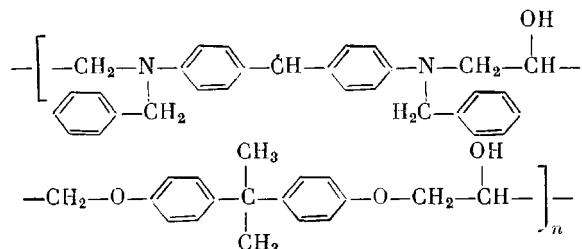
Рис. 1. Спектры поглощения: 1 – АП (толщина слоя 50 мкм), 2 – АП+10 вес.% СВг₄ (толщина слоя 50 мкм), 3, 4 – короткоживущие продукты фотолиза, возникающие при фотовозбуждении АП импульсами третьей гармоники Nd-лазера ($\lambda=353$ нм) при 293 К сразу после импульса (3) и через 100 нс после импульса (4)

Рис. 2. Спектр поглощения короткоживущих продуктов фотолиза, возникающих при фотовозбуждении ЭДА-комплексов (АП·СВг₄) в слое АП, содержащем 10 вес.% СВг₄, импульсами третьей гармоники Nd-лазера ($\lambda=353$ нм) при 293 К сразу после импульса (1) и через 1 мкс (2), а также спектр при 77 К (3)

мых полос поглощения продуктов фотолиза для низкомолекулярных и полимерных ЭДА-комплексов представлены в таблице.

Видно, что для системы с макромолекулами АП положение полос соответствующих частиц сдвинуто в сторону больших длин волн по сравнению с ДН.

Из рис. 2 следует, что за время импульса формируются три продукта, связанные с распадом только комплексов: катион-радикалы АП⁺, радикалы АП₁[·].



и АП₁[·]. Факт образования радикалов АП₁[·] при фотолизе (АП·СВг₄) указывает на то, что переход в окрашенную форму происходит аналогично системе ДН – СВг₄ в результате последовательного отрыва протона (2) и электрона (3), а не вследствие потери атома водорода по реакции 4 (схема (1)). Присутствие АП⁺ и АП₁[·] сразу после импульса лазера, гибель которых не сопровождалась появлением АП₁⁺, обусловлено наличием распределения по длинам донорно-акцепторных связей у исходных полимерных комплексов. Очевидно, что вероятность образования АП₁⁺ больше при распаде тех комплексов, в которых такая связь короче.

Понижение температуры полимерных слоев до 77 К существенно влияет на механизм элементарных стадий. За время действия импульса лазера в образце наблюдали только полосы, принадлежащие АП⁺ и АП₁⁺ (рис. 2, спектр 3). При этом образование АП₁⁺ происходит в результате отрыва непосредственно атома водорода от катион-радикала АП⁺ по реакции 4 (схема (1)). Такое изменение механизма превращения можно объ-

яспить особенностью поведения полимерного донорного компонента при низкой температуре.

Так, при нормальных условиях (293 К) перенос электрона с АП на СBr₄ (образование катион-радикала АП⁺) сопровождается переходом атома азота из тетраэдрической sp^3 в плоскую sp^2 конфигурацию [7] с одновременным усилением $p - \pi$ -сопряжения между $2p$ электроном и π -системой группы $-C_6H_4-$ [8]. В результате у CH₂-группы в *para*-положении к азоту приобретают подвижность протоны, отрыв одного из которых приводит к образованию радикала АП₁[·], являющегося сильным восстановителем [9]. Плоская гибридная структура атома азота в радикале АП₁[·] вновь становится тетраэдрической как энергетически более выгодная. Наличие в системе акцептора электронов – радикала СBr₃[·] (сродство к электрону 0,57 эВ [10]) обеспечивает отрыв электрона у АП₁[·] и образование АП₁⁺. Изменение геометрии жесткой при 77 К макромолекулы АП в связи с изменением гибридизации атома азота требует больших энергетических затрат на внутримолекулярную реорганизацию. Например, для трифениламина (ТФА) эта величина при превращении ТФА → ТФА⁺ равна 0,8 эВ [11]. В полимере с положением температуры стерически выгодным становится отрыв H[·], хотя термодинамически он эквивалентен процессу последовательного переноса протона и электрона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванников А. В., Гришина А. Д. // Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М., 1984.
2. Persek V., Schild C., Parada J. R., Pugh C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1988. V. 26. № 4. P. 935.
3. Markiewitz N., Post M., Bilke W.-D., Pitsch H., Wannikow A. W., Krjukow A. Ju. // Acta Polymerica. 1987. B. 38. № 6. S. 347.
4. Мальцев Е. И., Комиссаров А. Н., Титов С. Г., Золотаревский В. И., Ванников А. В. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 6. С. 533.
5. Ткачев В. А., Мальцев Е. И. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по фотохимии. Новосибирск, 1989.
6. Крюков А. Ю., Ванников А. В., Маркевич Н. Н., Пост М. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1989. Т. 34. № 5. С. 361.
7. Neugebauer F. A., Bamberg S., Groh W. R. // Chem. Ber. 1975. B. 108. S. 2406.
8. Дьюар М., Догерти Р. // Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1977. С. 155.
9. Wayner D. D. M., McPhee D. J., Griller D. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 1. P. 132.
10. Moc J., Latajka Z., Ratajczak H. // Chem. Phys. Letters. 1986. V. 130. № 3. P. 541.
11. Sahyun M. R. V. // Photogr. Sci. and Engng. 1984. V. 28. № 5. P. 185.

Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина АН СССР

Поступила в редакцию
22.02.89

УДК 541.64:536.4

© 1989 В. М. Балакин, А. Ф. Выдрин, Т. С. Выдрина, М. В. Куц

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПИРИДИНИЕВЫМИ И ХИНОЛИНИЕВЫМИ ГРУППАМИ

Методами ДСК, термо-гравиметрии, ИК-спектроскопии и элементного анализа изучены химические превращения стиролдивинилбензольных полимеров с пиридиниевыми и хинолиниевыми группами при нагревании их в воздушно-сухом состоянии от 298 до 673 К. Процесс деструкции полимеров начинается с отщепления функциональных групп в виде свободных оснований. Определены тепловые эффекты и кинетические параметры реакции деструкции и выявлена взаимосвязь между строением функциональных групп и температурами их разрушения.

В процессе применения полимерные материалы подвергаются различным внешним воздействиям, в том числе и повышенных температур. Действие повышенных температур на полимеры сопровождается изменением