

© 1990 г. А. Ф. Ефремкин, В. В. Селихов, В. Б. Иванов

АНОМАЛЬНО СИЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ
НА ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ
АРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ
И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Показано, что внешнее магнитное поле снижает скорость образования продуктов превращения производных бензофенона и резко увеличивает скорость возрастания светорассеяния при облучении УФ-светом растворов и гелей полимеров в присутствии ПАВ. Изучены зависимости эффекта от концентрации компонентов системы и условий облучения. Рассмотрен возможный механизм обнаруженного явления, связанный с индуцированными химической реакцией фазовыми переходами в частицах микроэмulsion.

Исследование влияния внешнего магнитного поля (МП) на фотопревращение полимерных систем представляет значительный практический и теоретический интерес, поскольку открывает новые возможности управления фотопроцессами и позволяет разработать новые методы анализа механизма реакций в таких системах. Известные до настоящего времени немногочисленные примеры чувствительных к МП систем можно условно разделить на две группы. К первой относятся такие системы, в которых МП влияет на скорость или направление реакций в клетке с размерами порядка звена или сегмента макромолекулы [1–3]. В качестве примера можно рассматривать фотосшивание эластомеров с растворенными или химически привитыми сенсибилизаторами – ароматическими кетонами [1, 2], а также термическую гибель фотохимически генерированных триплетных карбенов при 77 К [3]. Величина эффекта в таких системах невелика (~100% по скорости и ~15% по продуктам превращения).

Ко второй группе относятся мицеллоподобные полимерные системы, в которых реакция протекает в «суперклетке», образованной полиэлектролитным комплексом полимера и ПАВ [4, 5]. Величина эффекта в таких системах значительна (~500% по скорости и 100% по продуктам превращения). Так как эти большие эффекты установлены лишь на двух объектах – полиэлектролитных комплексах на основе полистиролсульфоната натрия и додецилtrimетиламмонийбромида [4], а также полиметакриловой кислоты и додецилtrimетиламмонийбромида [5], остается неясным, насколько это явление носит общий характер и чем определяются его масштабы. Цель настоящей работы – изучить влияние МП на фотосенсибилизированное превращение молекулярно организованных систем водорастворимый полимер – ПАВ, где также возможно образование комплексов [6]. В качестве сенсибилизатора использовали бензофенон, поскольку с ним наблюдаются самые большие эффекты в мицеллярных растворах [7].

Промышленные образцы агарозы фирмы «Sigma» и ПВС квалификации ч. Ереванского завода химреактивов использовали без дополнительной очистки. Бензофенон квалификации ч. и додецилсульфат натрия фирмы «Koch Light Laboratories LTD» очищали перекристаллизацией из этанола.

Исследуемые растворы готовили, растворяя сначала полимер в дистиллированной воде при механическом перемешивании при 70–80° в течение 1 ч, а затем добавляя сенсибилизатор и ПАВ и выдерживая в тех же условиях еще 20 мин. Агарозный гель получали при охлаждении соответствующего раствора в чашках Петри до комнатной температуры. Удаление воздуха из образцов производили при комнатной температуре много-

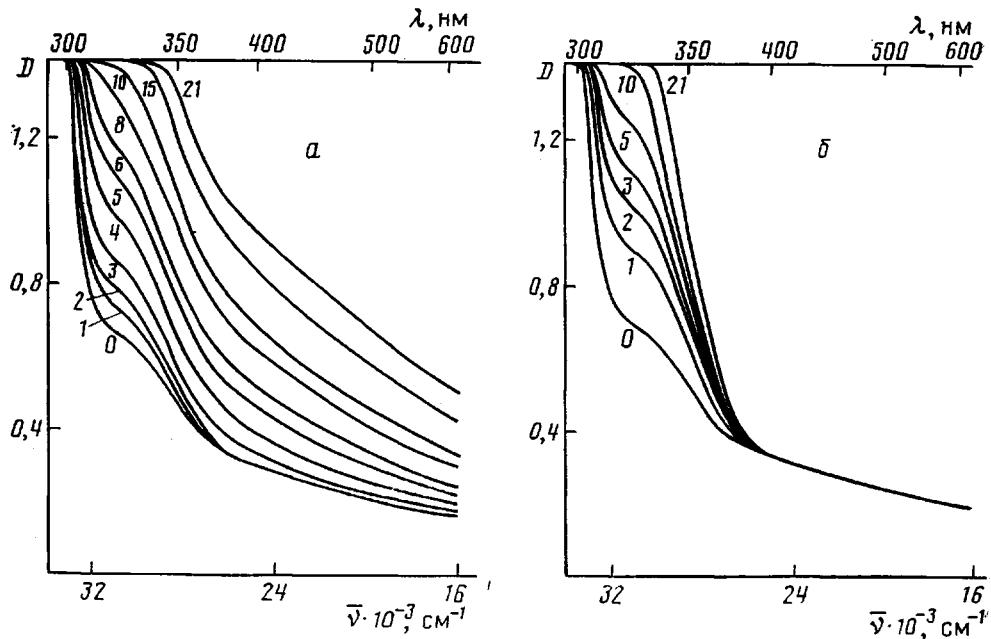


Рис. 1. УФ-спектры пленок агарозного геля (1,5%) толщиной 2 мм, содержащих бензофенон (0,01 моль/л) и додецилсульфат натрия (0,015 моль/л) после облучения в МП напряженностью 0,5 Тл (а) и в МП Земли (б) светом лампы ДРШ-1000 с $\lambda=365$ нм. Цифры у кривых соответствуют продолжительности облучения в мин

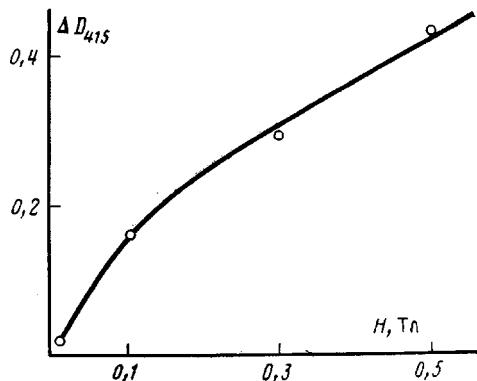
кратным перепусканием в откаченную до 0,005 мм рт. ст. буферную смесь, объем которой был приблизительно равен удвоенному объему вакуумированной кюветы. Остаточное парциальное давление воздуха в кювете не превышало 5 мм рт. ст.

Раствор или гель облучали светом с $\lambda=365$ нм, выделенным из общего излучения лампы ДРШ-1000 с помощью стеклянных светофильтров УФС-6 и СС-1 в МП Земли, в поле постоянного магнита или электромагнита ЭПР-спектрометра. Напряженность МП измеряли прибором Ш1-8. Спектры образцов в УФ- и видимой области регистрировали на приборе «Specord UV-VIS».

Облучение систем, включающих полимер, ПАВ и сенсибилизатор при мольном соотношении сенсибилизатор : ПАВ от 1:1 до 1:3,5, при концентрациях 0,001–0,01 моль/л приводит к сложному изменению спектров поглощения образцов. В начальном периоде вырастает оптическая плотность лишь в ближней УФ-области ($\lambda < 390$ нм), что связано с образованием сильно поглощающего в этой области продукта превращения бензофенона, образующегося при клеточной рекомбинации кетильного радикала с радикалом среды, так называемого ЛАТ'а [7]. При более продолжительном облучении увеличивается оптическая плотность во всей УФ- и видимой областях что связано с возрастанием мутности системы. При соотношении концентраций сенсибилизатор : ПАВ $\sim 1:2-1:3$ увеличение мутности наблюдали только при наложении внешнего МП (рис. 1), в то время как при других соотношениях концентраций МП значительно увеличивает скорость возрастания оптической плотности в видимой области. В этих условиях МП снижает в ~ 2 раза скорость образования ЛАТ.

Изучение зависимости влияния напряженности H МП на образование ЛАТ свидетельствует о том, что снижение скорости с ростом H происходит только до $H=0,1$ мТл, а при более высоких H она практически не меняется. И величина, и форма зависимости эффекта для ЛАТ от H ука-

Рис. 2. Зависимость величины оптической плотности при $\lambda=415$ нм от напряженности магнитного поля H при облучении в течение 15 мин светом с $\lambda=365$ нм пленок агарозного геля (1,5%) толщиной 2 мм, содержащих бензофенон (0,01 моль/л) и додецилсульфат натрия (0,015 моль/л)



зывает на то, что, как и в мицеллярных растворах, он обусловлен механизмом сверхтонкого взаимодействия [7].

Более сложно объяснить обнаруженное чрезвычайно сильное влияние МП на изменение светорассеяния. Характерная кинетическая кривая увеличения светорассеяния имеет S-образную форму. Величина индукционного периода тем меньше, а максимальная скорость процесса больше, чем выше концентрация бензофенона и интенсивность действующего света, что свидетельствует о связи наблюданного оптического эффекта с фотохимическими процессами. Возрастание эффекта при увеличении H вплоть до 0,5 Тл (рис. 2) указывает на то, что в отличие от образования ЛАТ он не связан непосредственно с эволюцией первичных триплетных радиальных пар и не может быть объяснен указанным механизмом.

Полимер является необходимым компонентом системы, причем зависимость эффекта от его концентрации носит экстремальный характер. При увеличении концентрации ПАВ сплав эффект сначала возрастает а затем снижается. Нижний предел соответствует ККМ, а верхний — критерию сплав $< 3,5 \cdot c_s$, где c_s — концентрация бензофенона.

Существование эффекта в относительно узком диапазоне соотношения концентраций БФ : ПАВ, по-видимому, связано с тем, что в процессе приготовления образца при повышенной температуре образуется стабилизированная ПАВ микроэмulsionия бензофенона в воде, имеющая характерные размеры порядка микрон. Нижний предел концентрации ПАВ обусловлен тем, что эффективная стабилизация эмульсии возможна при концентрациях ПАВ выше ККМ, а верхний предел — исчезновением эмульсии и образованием чисто мицеллярного раствора. МП влияет на физические параметры эмульсионной частицы, ускоряя изменение оптических свойств в процессе облучения. Таким образом, в системе бензофенон — ПАВ — полимер при облучении, вероятно, происходят два параллельных процесса: образование ЛАТа в мицеллярной фазе, и индуцированное фотохимической реакцией изменение оптических свойств эмульсионных частиц.

Описанный выше эффект влияния МП является самым большим среди известных до настоящего времени и при оптимальных соотношениях компонентов достигает 30 000% (300 раз, рис. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hummel K., Schaller R., Martl M. G. // Polymer Bull. 1987. V. 17. № 14. P. 389
2. Schaller R., Martl M. G., Hummel K. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. № 4. P. 259.
3. Davydov E. Ya., Vorotnikov A. P., Toptygin D. Ya. // Intern. J. Polymer Mater. 1990. V. 13. № 2. P. 191.
4. Abuin E. B., Scialano J. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 21. P. 6274.

5. Ефремкин А. Ф., Левин П. П., Иванов В. Б. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 3. С. 645.
 6. Розенберг М. Э. Полимеры на основе винилацетата. Л., 1983. 176 с.
 7. Левин П. П., Кузьмин В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 5. С. 1003.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
07.03.90

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. В. В. Терешатов, В. Ю. Сеничев

О ЗАВИСИМОСТИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ НАБУХШИХ СШИТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ОТ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ ПОЛИМЕРА В НАБУХШЕМ ГЕЛЕ

Изучено изменение эффективной концентрации эластически активных цепей, обусловленных межцепными физическими связями, при набухании вулканизата СКН-40М и спицового полибутадиенуретана в шести жидкостях. На всех исследуемых системах показано, что относительное изменение концентрации эластически активных цепей в набухшей сетке может быть описано степенной функцией объемной доли полимера. Предложено выражение, описывающее изменение модуля растяжения при малых деформациях спицового эластомера от концентрации полимера в набухшем геле.

Упругие свойства спицовых эластомеров (СЭ), набухших в растворителях или пластификаторах, описываются статистической теорией эластичности, если межмолекулярное взаимодействие между звеньями полимерных цепей мало и им можно пренебречь.

Выражение для равновесного модуля растяжения E таких СЭ может быть представлено в виде [1]

$$E = 3RT(v_e/V_0)\varphi_2^n \quad (1)$$

или

$$E = E_0\varphi_2^n, \quad (2)$$

где (v_e/V_0) — эффективная концентрация эластически активных цепей в ненабухшем образце; φ_2 — объемная доля полимера в набухшем геле; T — абсолютная температура; E_0 — модуль ненабухшего образца.

Из статистической теории следует, что $n=1/3$. В ряде работ выражение (2) использовано для аппроксимации экспериментальных результатов, полученных на реальных сетках. В работе [2] показано, что экспериментальные данные по модулю набухших силиконовых СЭ при малых деформациях приближенно описываются выражением (2) при $n=2/3$.

В общем случае при набухании реальных сеток в жидкостях различного химического строения имеет место не только «разбавление» сетки, но и разрушение физических узлов в результате взаимодействия фрагментов полимерных цепей с молекулами жидкости. Обычно эффективную концентрацию эластически активных цепей представляют в виде суммы концентраций цепей, образованных поперечными химическими и межцепными физическими связями [3]. Из этих представлений вытекает следующее выражение для модуля набухшего эластомера:

$$E = E_0 [(v_e/V_0)_x \varphi_2 + (v_e/V)_\phi] \varphi_2^{-2/3} / (v_e/V_0), \quad (3)$$

где индекс x — относится к поперечным химическим связям (и захлестам цепей), ϕ — к межцепным физическим связям, множитель $\varphi_2^{-2/3}$ отражает изменение площади сечения образца при набухании, V — объем набухшего образца, $(v_e/V_0)_x \varphi_2 = (v_e/V)_x$.