

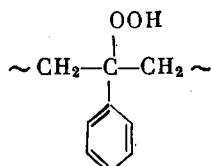
УДК 678.01:54+678.746

К ВОПРОСУ О ФОТООКИСЛЕНИИ ПОЛИСТИРОЛА

О. Б. Запольский

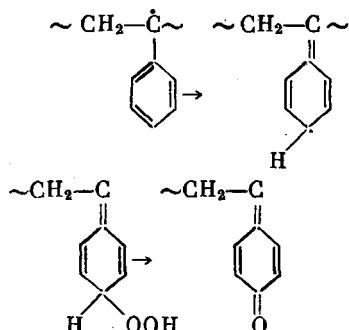
Облучение полистирола УФ-радиацией в присутствии кислорода заметно ухудшает свойства этого полимера. Например, вследствие пожелтения резко уменьшается его прозрачность. Реакция не обнаруживается в отсутствие кислорода [1, 2], что говорит о том, что процессы, происходящие под действием света, связаны с окислением.

Исследованию механизма фотоокисления полистирола был посвящен ряд работ [2—4]. В них показано, что в результате реакции происходит образование карбонильных и гидроксильных групп. Из характера идентифицированных продуктов окисления сделан вывод, что наиболее вероятным местом окисления в молекуле полистирола является атом водорода у третичного углеродного атома, а первичным продуктом окисления является гидроперекись:



Кроме того, в работе [3] рассмотрены различные реакции, которые могут протекать в полистироле под действием света.

Однако, как отмечает Грасси [5], предложенные реакции не объясняют возникновения окраски под действием света. Предположение об образовании хиноидных структур в результате сдвига двойных связей в первично образованном полистирольном радикале:



представляется маловероятным.

В настоящей работе исследованы спектры поглощения и люминесценции облученного и необлученного полистирола (ПС) с целью изучения и идентификации окрашенных продуктов. Приведены также спектры люминесценции бензила и диацетила, использованных в качестве модельных соединений.

Использовались образцы промышленного ПС в виде тонких пленок толщиной 20 мк. Методика приготовления пленок описана в цитированной выше работе [3]. Образцы облучали на воздухе ртутной лампой ПРК-7 в течение 30 час., причем принимали меры, чтобы температура образца во время облучения не поднималась выше 30—40°. Диацетил сушили над сульфатом натрия, затем переконденсировали в вакууме и хранили над сухим льдом во избежание полимеризации. Бензил был дважды перекристаллизован.

ИК-спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрометре ИКС-14. Для более точной идентификации полос поглощения, возникающих в результате реакции фотоокисления, спектр облученного образца регистрировали дважды: относительно воздуха и относительно необлученного образца. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях регистрировали на спектрофотометре СФ-4. Спектры люминесценции регистрировали при возбуждении ртутной линией 366 мк.

На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения облученного и необлученного ПС. В спектре облученного ПС, записанном относительно воздуха, появляется широкая полоса в области 1730 см^{-1} , заметно уменьшается

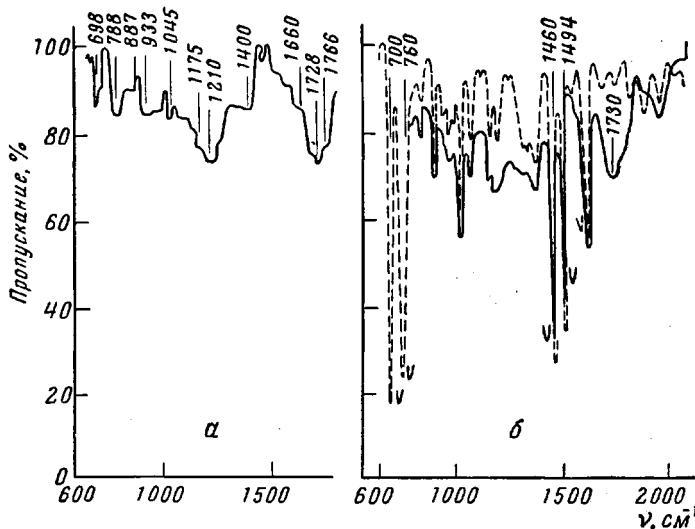


Рис. 1. ИК-спектры поглощения полистирола:
а — облученный относительно необлученного; б — облученный и
необлученный (пунктир) относительно воздуха

интенсивность полос 1494 и 1460 см^{-1} ; в области 1400 — 1100 см^{-1} поглощение увеличивается. Некоторое увеличение поглощения наблюдается вплоть до 700 см^{-1} , однако интенсивность полос 700 и 760 см^{-1} остается неизменной. Возникающие полосы поглощения (за исключением полосы 1730 см^{-1}) не разрешаются из-за наложения с полосами исходного образца. В спектре облученного образца, записанном относительно необлученного, поглощение исходного ПС исключается, что позволяет более точно судить об изменениях в спектре. Широкая полоса в области 1730 см^{-1} представляется состоящей из нескольких полос с максимумами 1766 , 1728 , 1705 , 1660 см^{-1} . К ним примыкает еще несколько слабых полос в области 1600 — 1450 см^{-1} . В области от 900 до 1450 см^{-1} в спектре появляется ряд достаточно интенсивных полос 1400 , 1210 , 1175 , 1046 , 933 см^{-1} и затем еще далее полосы 887 см^{-1} , широкая 788 см^{-1} и 698 см^{-1} .

В ультрафиолетовом и видимом спектрах поглощения (рис. 2) облученного ПС наблюдается резкое увеличение коэффициента поглощения в области 280 мк . Кроме того, наблюдается увеличение поглощения вплоть до 450 мк .

Люминесцирующий очень слабо голубоватым светом ПС в результате облучения начинает светиться значительно интенсивнее, причем макси-

мум в спектре люминесценции сдвигается в длинноволновую сторону и цвет свечения становится желтовато-зеленым.

В ПС, полученном инициированной полимеризацией, всегда имеются карбонильные группы в остатках перекисей, входящих в цепь. Как показал Ермолов [6] при исследовании ароматических альдегидов и кетонов, двойная связь $C=O$ в твердых растворах люминесцирует с достаточно высоким выходом в области 400—500 мк. Карбонильные группы в полимере можно рассматривать как находящиеся в твердом растворе. Поэтому слабое свечение необлученного ПС следует приписать люминесценции двойных связей $C=O$ имеющихся в нем карбонильных групп.

В результате облучения число карбонильных групп в ПС заметно увеличивается. Это хорошо видно по полосе 1730 см⁻¹ в ИК-спектре поглощения (рис. 1) и по увеличению поглощения в области 280—310 мк (рис. 2), т. е. в области, где лежит длинноволновая полоса поглощения в электронном спектре карбонильных групп. Поэтому можно предполо-

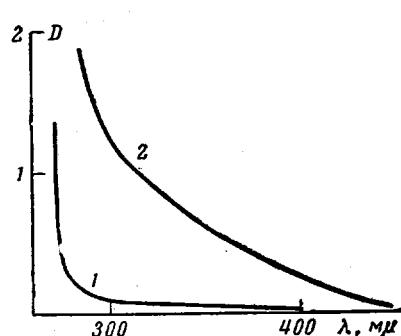


Рис. 2

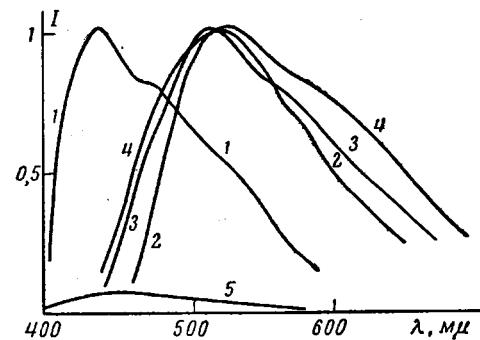


Рис. 3

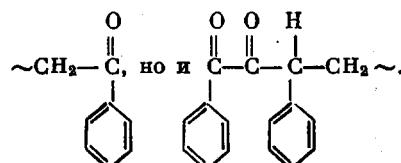
Рис. 2. УФ-спектры поглощения полистирола: 1 — необлученный, 2 — облученный

Рис. 3. Спектры люминесценции:

1 — необлученный полистирол; 2 — раствор бензила в пентане ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 3 — раствор диацетила в пентане ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 4 — облученный полистирол (интенсивность в максимуме спектров 1—4 приведена к единице); 5 — необлученный полистирол, наблюдаемая интенсивность относительно спектра 4.

жить, что увеличение интенсивности люминесценции связано с увеличением числа карбонильных групп.

Появление окраски и сдвиг максимума в спектре люминесценции облученного полистирола можно объяснить эффектом сопряжения, так как известно, что в результате появления сопряженных двойных связей $C=O$ происходит понижение их возбужденных электронных уровней (полосы поглощения и люминесценции сдвигаются в длинноволновую часть спектра). Так, по данным Льюиса, спектры поглощения и люминесценции диацетила сдвинуты, по сравнению с ацетоном, на 80—100 мк в длинноволновую сторону. Аналогичный эффект наблюдается и в случае бензила по сравнению с бензофеноном. Поэтому можно предположить, что в результате фотоокисления ПС мы имеем не только продукт типа:

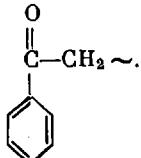


Появление такого продукта сразу объясняет наличие желтой окраски и сдвиг максимума в спектре люминесценции. В качестве модели в этом случае можно использовать диацетил $\text{CH}_3\text{COCOCCH}_3$ и бензил $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$,

спектрально люминесцентные свойства которых хорошо изучены [6—9]. Оба вещества имеют желтую окраску вследствие наличия слабой полосы поглощения в области 400—470 м μ , отчетливо разрешаемой при 20° К, и интенсивную люминесценцию в области 480—620 м μ . В этой же области люминесцирует и облученный ПС (рис. 3). В электронном спектре поглощения облученного ПС слабая полоса в области 400—470 м μ сливаются с длинноволновой полосой карбонильных групп, поэтому в спектре наблюдается равномерное уменьшение поглощения до 470 м μ . Дальше в видимой области облученный ПС практически уже не поглощает.

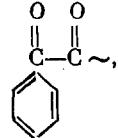
Таким образом, появление желтой окраски и желто-зеленой люминесценции в облученном ПС легко объяснить, предполагая наличие продукта реакции фотоокисления с двумя сопряженными двойными связями C=O — α -дикетона.

В ИК-спектре поглощения облученного ПС наблюдается несколько полос в области валентного колебания связи C=O. Это свидетельствует о наличии карбонильных групп разных типов, поскольку частота валентного колебания двойной связи C=O сильно зависит от ее взаимодействия с соседними атомами и группами атомов [10]. Наиболее интенсивную полосу 1728 см $^{-1}$ можно, вероятно, приписать кетону



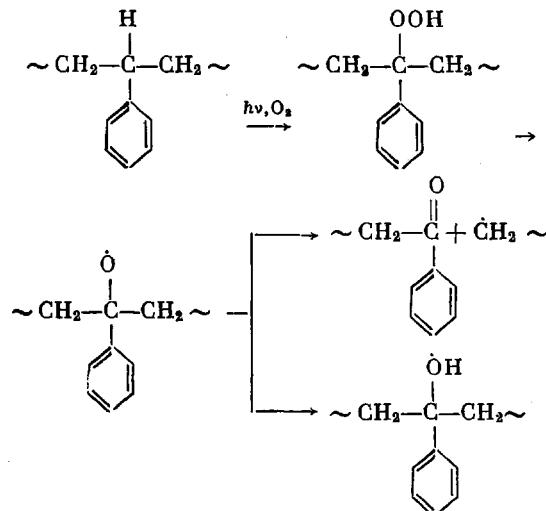
Как упоминалось выше, подобные группы образуются в результате распада гидроперекиси по месту третичного углеродного атома. Поэтому наиболее вероятным механизмом образования карбонильных групп в процессе фотоокисления является механизм, предложенный в работе [3].

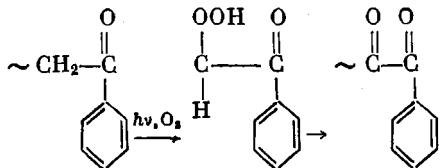
Полоса 1660 см $^{-1}$, по-видимому, принадлежит дикетону типа:



поскольку частоту 1652 см $^{-1}$ имеет кетонная группа в бензиле [11].

На основании изложенных фактов можно предложить следующий механизм образования α -дикетона в ПС под действием света





Таким образом, появление α -дикетона является вторичным процессом. Образовавшаяся после распада третичной гидроперекиси карбонильная группа, сильно поглощающая в УФ-области, активирует соседнюю метиленовую группу, в результате чего она окисляется с образованием гидроперекиси. При распаде этой гидроперекиси и может образоваться α -дикетон. Кроме того, распад такой перекиси может происходить с разрывом связи С—С и образованием альдегидов, в данном случае бензальдегида, идентифицированного в продуктах фотоокисления ПС [2]. Аналогичные реакции известны при автоокислении кетонов [12—14].

Как было показано в работе [3], в результате фотоокисления происходит образование гидроксильных групп и в ИК-спектре облученного ПС появляется интенсивная полоса 3400 cm^{-1} . В нашем спектре наблюдается полоса 1400 cm^{-1} , принадлежащая деформационному колебанию группы $-\text{O}-\text{H}$. Полосу 1212 cm^{-1} , вероятно, можно приписать валентному колебанию $-\text{C}-\text{OH}$, а полосу 933 cm^{-1} — неплоскому деформационному колебанию $-\text{OH}$. Идентификация произведена по аналогии с насыщенными третичными спиртами [10].

ИК-спектры облученного ПС регистрировали непосредственно после окончания облучения. Поэтому в образце возможно наличие нераспавшейся гидроперекиси, тем более, что третичные гидроперекиси, подобного типа (например гидроперекись изопропилбензола) являются достаточно устойчивыми и вполне вероятно, что часть их будет оставаться с неразложившимся состоянием. Однако интенсивной полосы 840 cm^{-1} , характерной для подобной гидроперекиси, в спектре облученного ПС не наблюдается, хотя в спектре есть полоса 880 cm^{-1} , близкая по частоте колебанию группы $-\text{O}-\text{O}-$. Следует отметить, что интенсивность этой полосы в спектре гидроперекиси обычно значительно меньше, чем полосы 840 cm^{-1} . Отсутствие характеристического для гидроперекиси поглощения в ИК-спектре можно объяснить двумя причинами: мала мгновенная концентрация гидроперекиси во время облучения, имеет место смещение полос или перераспределение интенсивностей. Поэтому идентификация гидроперекиси в облученном ПС методами ИК-спектроскопии затруднительна.

Следует отметить заметное уменьшение интенсивности полос 1460 и 1494 cm^{-1} в результате облучения. Уменьшение интенсивности полосы 1460 cm^{-1} , принадлежащей ножничному колебанию CH_2 -групп, вполне закономерно вследствие уменьшения их числа в результате облучения. Аналогичное уменьшение интенсивности полосы 1494 cm^{-1} несколько непонятно. Эта полоса приписывается [15] полносимметричному колебанию монозамещенного бензола и отчасти составной частоте двух колебаний классов симметрии А и В. Полосы же монозамещенного бензола 760 и 767 cm^{-1} практически не претерпевают изменений в результате облучения. Это показывает, что число фенильных групп в ПС изменяется относительно мало в результате облучения. По-видимому, следует предположить, что имеет место сильное взаимодействие данного полносимметричного колебания с колебаниями метиленовых групп.

Выводы

Необлученный полистирол слабо люминесцирует в области 400 — $500\text{ м}\mu$, вследствие наличия в нем определенного количества групп $\text{C}=\text{O}$. Значительное увеличение интенсивности люминесценции со значи-

тельным ($\sim 100 \mu$) сдвигом максимума в спектре и появление желтой окраски могут быть объяснены появлением в продуктах окисления α -дикетонных групп.

Наличие, помимо простых кетонов, α -дикетонных групп подтверждается ИК-спектром поглощения облученного полистирола.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
23 V 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Motherson, R. F. Boyer, Industr. and Engng. Chem. **44**, 867, 1952.
2. B. G. Achhammer, M. J. Reiney, L. A. Wall, F. W. Reinhart, J. Polymer Sci., **8**, 555, 1952.
3. B. G. Achhammer, M. J. Reiney, F. W. Reinhart, J. Res. Nat. Bur. Standards, **47**, 116, 1951.
4. А. Вотинов, П. Кобеко, О. О. Марей, Ж. физ. химии, **16**, 106, 1942.
5. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. ин. лит., 1959.
6. В. Ермолов, Оптика и спектроскопия, **1**, 523, 1956.
7. G. Lewis, M. Kasha, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 994, 945.
8. P. Pestel, A. Zmerli, M. Barbargon, Compt. rend., **239**, 255, 1954.
9. H. Okabe, W. A. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 801, 1957.
10. Применение спектроскопии в химии, Изд. ин. лит., 1959.
11. M. Serocco, A. Liberti, Ricerca scient., **24**, 1687, 1954.
12. M. C. Paquot, Bull. Soc. chim. France, **12**, 450, 1945.
13. A. Robertson, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1948, 1574.
14. A. J. Davies, Organic Peroxydes, 1961.
15. А. В. Каракин. Успехи химии, **30**, 1051, 1961.

ON THE PHOTOOXIDATION OF POLYSTYRENE

O. B. Zapolskit

Summary

Changes in the electronic and vibration spectra of polystyrene due to the action of UV radiation and the luminescence spectra of benzil $C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5$ and diacetyl $CH_3 - CO - CO - CH_3$ in pentane utilized as model compounds have been investigated. The weak luminescence of unirradiated polystyrene in the visible region is ascribed to $C = O$ groups a certain amount of which is present in the polymer prepared by initiated polymerization. The increase in intensity, the shift of the peak in the luminescence spectrum to the longer wavelength region and the yellow coloring of irradiated polystyrene are explained by the appearance of the diketonic group. The changes in the IR absorption spectra in the $600-2000 \text{ cm}^{-1}$ region are discussed in detail.