

УДК 678.01:54+678.746

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА

A. B. Калякин, A. И. Фунтикова

Целью данной работы являлось изучение влияния УФ-лучей на процессы деструкции полистирола и уточнение механизма этих процессов главным образом методом ИК-спектроскопии.

Измерения в ИК-области проводили от 400 до 4000 см^{-1} на спектрометре UR-10, а в ультрафиолетовой и видимой области — от 220 до 800 мк на спектрофотометре Хитачи. Все исследования вели на прозрачных однородных пленках, методика получения которых описана в работе [1]. Пленки готовили из 10%-ного раствора полистирола в бензоле. После формирования их выдерживали в кристаллизаторах ~40 час. и снимали при помощи воды. Толщина пленок 70–80 мк. Более тонкие пленки непригодны для измерений.

Полистирольные пленки имеют сильное поглощение в УФ-области спектра от 220 до 300 мк. С 300 мк начинается довольно кругой спад кривой поглощения, продолжающийся до 340 мк. Образцы облучали ртутно-кварцевой лампой ДРШ-500 на установке, описанной ранее [1]. Опыты показали, что полистирол достаточно стоек к действию УФ-лучей. Правда, очень небольшие изменения интенсивности поглощения в ИК-спектрах появляются уже после 0,5-часового облучения, но значительные изменения в ИК-спектрах наблюдаются лишь при продолжительном облучении — 20-часовом и более.

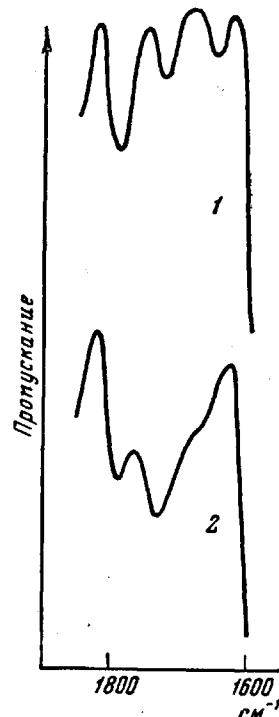
Дальнейшее облучение полистирола приводит к желтению пленки из-за присутствия в полистироле непреагировавшего мономера — стирола, ускоряющего процесс окисления, и к возникновению карбонил- и карбоксилодержащих групп.

После облучения область поглощения пленок сдвигается в длинноволновую область спектра; пленка сильно поглощает уже до 340 мк, а далее начинается спад кривой поглощения, продолжающийся до 550 мк.

В пленке полистирола после 20-часового облучения обнаружены значительные изменения в спектре. Самые большие изменения произошли в области 1600–1800 см^{-1} (см. рисунок), в которой сильно увеличивается полоса поглощения с частотой 1745 см^{-1} .

В области деформационных колебаний $\delta(\text{CH})$ 1250–1375 см^{-1} также наблюдается увеличение интенсивности поглощения. Аналогичное явление имеет место и для полос поглощения валентного колебания $\nu(\text{C}-\text{C})$ и CH_2 в плоскости симметрии молекулы $\gamma_2(\text{CH}_2)$ с частотой 970 см^{-1} .

В области 3200–3600 см^{-1} также происходит значительное изменение; здесь появляется новая полоса поглощения 3480 см^{-1} (νOH). Кроме указанных выше изменений, в ИК-спектре отмечается усиление интенсивно-



ИК-спектры поглощения полистирола:
1 — до облучения, 2 — после 20-часового облучения

сти полос поглощения с частотами 1185, 1160, 1115, 1010, 985, 950, 910, 850 см^{-1} (последние две частоты принадлежат к деформационным колебаниям СН-групп) и незначительное увеличение для полос поглощения с частотами 1875, 1605 см^{-1} — колебания C=C-групп, 1545, 1030, 860, 620 см^{-1} , отнесение которых к определенному колебанию групп атомов затруднительно.

Из полученных данных следует, что в результате облучения в полистироле протекают процессы фотодеструкции и для их предотвращения необходимо введение в полимер стабилизирующих веществ. Действие, оказываемое стабилизаторами, различно. Некоторые из них (светостабилизаторы, антиоксиданты) препятствуют развитию фотоокислительных процессов, например, фенолы и амины; другие действуют как светофильтрующие вещества, т. е. поглощают энергию УФ-лучей и превращают ее в другие виды энергии, безопасные для полимера. Эффект стабилизирующего действия различных ингибиторов окислительных процессов и люминесцирующих веществ, применяемых в качестве стабилизаторов полимеров, оценивали по отношению оптической плотности облученного образца пленки ($D_{\text{облуч}}$) к необлученной ($D_{\text{необлуч}}$) для полосы поглощения с частотой 1745 см^{-1} . Сравнению подвергали пленки одного и того же образца с введением в нее стабилизатора в количестве 1 вес. %.

Влияние типа стабилизатора на степень деструкции полистирола

Стабилизатор	$\frac{D_{\text{облуч}}}{D_{\text{необлуч}}} : (v=1745 \text{ см}^{-1})$	Стабилизатор	$\frac{D_{\text{облуч}}}{D_{\text{необлуч}}} : (v=1745 \text{ см}^{-1})$
Без стабилизатора	2,32	2-Окси-4-метоксибензофе-	1,57
<i>α</i> -Нафтиламин	2,78	нон	
Люмоген светло-желтый	2,16	Дисалицилат резорцина	1,56
2,6-Дитретбутил-4-метил-фенол	2,08	4-Метокси- <i>o</i> -оксибензофенона	1,45
<i>α</i> -Нафтоль	1,97	2-Окси-4-алкоксибензофенона	1,14
		Дибензоат резорцина	1,02

Экспериментальные данные сведены в таблицу. Оказалось, что для полистирола наиболее сильное стабилизирующее действие оказывают производные бензофенона, которые имеют очень высокий коэффициент поглощения в УФ-области (200—400 м μ). Полистирол наиболее стоек к действию УФ-лучей при добавлении в качестве стабилизаторов дибензоата резорцина, 2-окси-4-алкоксибензофенона, 4-метокси-*o*-оксибензофенона. Стабилизирующее действие оказывает также дисалицилат резорцина и 2-окси-4-метоксибензофенона.

Выводы

Разработан метод изучения фотодеструкции полистирола при помощи ИК-спектроскопии в присутствии стабилизаторов. Показано, что хорошим стабилизирующим действием обладают дибензоат резорцина и производные бензофенона.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского АН СССР

Поступила в редакцию
28 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Кaryakin, Г. В. Гришин, Б. Д. Курькин, Высокомолек. соед., 7, 389, 1965.

PHOTODEGRADATION OF POLYSTYRENE

A. V. Karyakin, A. I. Funtikova

Summary

An IR study of the photodegradation of polystyrene and its inhibition has been made. It has been shown that polystyrene is more stable towards ultraviolet light than polyvinylchloride. A comparison of the optical densities of irradiated and non-irradiated films with respect to the 1745 cm^{-1} (C=O) adsorption band has shown that resorcinol dibenzoate and derivatives of benzophenone have a strong inhibiting effect on the photodegradation of polystyrene.