

УДК 678.01:54+678.746

**ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП  
ПРИ ФОТООКИСЛЕНИИ ПОЛИСТИРОЛА**

***П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, В. Л. Максимов***

В противоположность пиролизу, при фотоокислении полистирола наблюдается образование очень небольшого количества стирола, а в полимере после облучения происходит образование нерастворимой фракции. Изменение ИК-спектра поглощения [1, 2] показало, что при облучении полистирольных пленок на воздухе происходит образование карбонильных и карбоксильных групп и окрашивание полимера.

Матесон и Бойер [3] изучили пожелтение полистирола в зависимости от выдержки на солнечном свету и при УФ-облучении и пришли к выводу — наблюдаемое пожелтение всегда концентрируется на небольшой глубине поверхности образца, обращенной к свету.

Во всех работах по фотоокислению полистирола [1, 2, 4] экспериментальные результаты объясняются с точки зрения фотоокисления низкомолекулярных углеводородов. Процесс деструкции рассматривается по схеме радикальных реакций через ряд промежуточных продуктов, одним из которых является перекись или гидроперекись. Так же как и при термостарении [5, 6], считают, что образование карбонильных, типа  $R(C_6H_5)C=O$ , и гидроксильных групп происходит при распаде гидроперекиси. В работе [7] приводятся данные о кинетике накопления  $C=O$ -групп при фотоокислении.

Настоящее исследование было проведено с целью выяснения путей образования карбонильных групп. Для исследования был взят блочный полистирол промышленной марки, молекулярного веса  $M_v = 292\ 000$ , который переосаждали из бензольного раствора этиловым спиртом и высушивали до постоянного веса. Переосажденный полимер растворяли в бензоле и из 10%-ного раствора на стекле отливали пленки толщиной 30—50  $\mu$ .

В качестве источника УФ-света применяли бактерицидные лампы (БУВ-30, БУВ-30П и БУВ-15). Эти лампы экономичны, не нагреваются и излучают  $\sim 70\%$  своей энергии в области длин волн 250—280  $\mu\text{м}$  [8].

Интенсивность падающего на образец света изменяли при помощи калиброванных металлических сеток, устанавливаемых на пути светового потока.

Для характеристики процесса фотоокисления определяли изменение оптической плотности при длине волны 340  $\mu\text{м}$  [4] на спектрофотометре СФ-4 при комнатной температуре и изменение спектра поглощения по полосе  $1720\ cm^{-1}$  — на спектрофотометре ИКС-14. Кроме того, нами были проведены измерения спектров ЭПР пленок после облучения в различных условиях (на воздухе, в среде жидкого азота) на радиоспектрометре РЭ1301.

## Результаты и их обсуждение

В процессе облучения полистирольной пленки происходят изменения оптической плотности как в УФ- так и в ИК-области. На рис. 1 представлен спектр УФ-поглощения пленки до и после облучения. Кривая 3 этого рисунка показывает разность спектров полистирола после 10-минутного облучения лампой БУВ-30П.

Найдена прямолинейная зависимость между оптическими плотностями в УФ- ( $\lambda = 340 \text{ м}\mu$ ) и ИК-области ( $\lambda = 5,75 \mu$ ) (рис. 2), т. е. изменение

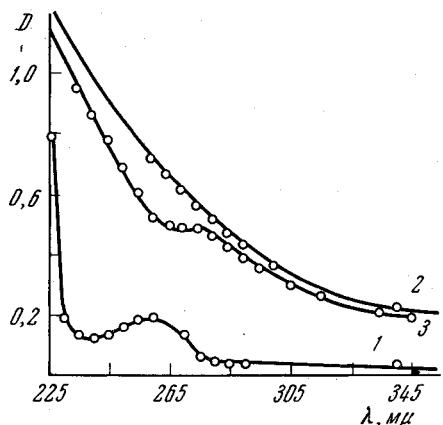


Рис. 1

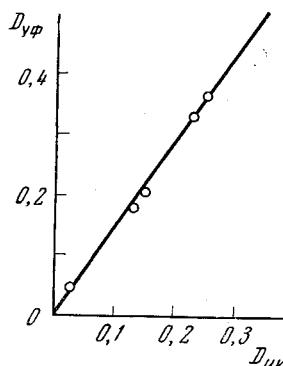


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектр пленки полистирола (толщина 0,0005 см): 1 — необлученного, 2 — облученного 10 мин. лампой БУВ-30П, 3 — разность спектров

Рис. 2. Связь между оптическими плотностями облученной полистирольной пленки в УФ-области ( $\lambda = 340 \text{ м}\mu$ ) и ИК-области ( $\lambda = 5,75 \mu$ )

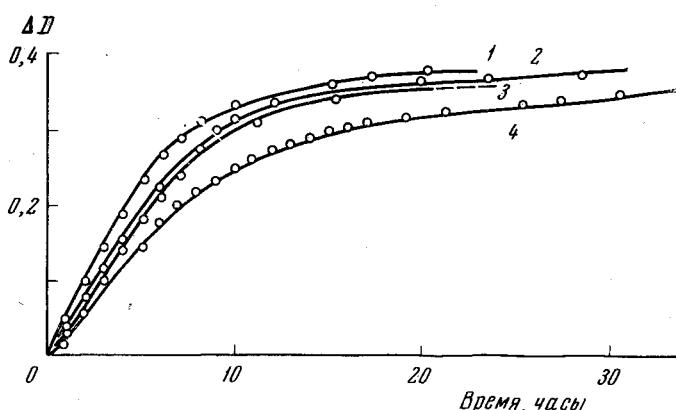


Рис. 3. Изменение оптической плотности полистирольной пленки в УФ-области ( $\lambda = 340 \text{ м}\mu$ ) в процессе облучения при различных температурах:

1 — 80°; 2 — 70°; 3 — 55°; 4 — 15°

оптической плотности в области  $\lambda = 340 \text{ м}\mu$  пропорционально числу образовавшихся в процессе облучения карбонильных групп (полоса  $1720 \text{ см}^{-1}$ ).

На рис. 3 показано изменение оптической плотности в образцах, облученных при различных температурах. Повышение температуры приводит к некоторому возрастанию оптической плотности, однако максимальный угол наклона кривых увеличивается незначительно.

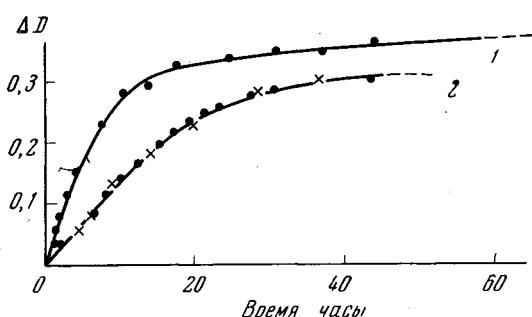


Рис. 4. Изменение оптической плотности полистирольной пленки ( $\lambda = 340 \text{ мк}$ ) в процессе облучения

Интенсивность падающего света: 1 —  $I_0$ ; 2 — 43% от  $I_0$ ; температура 25°

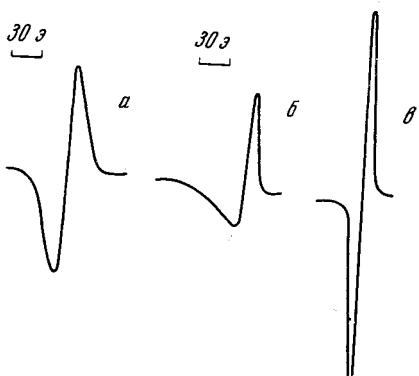


Рис. 5. Спектры ЭПР полистирола:  
 а — образец, облученный в среде жидкого азота; б — после повышения температуры того же образца без облучения до комнатной в среде воздуха; в — образец, облученный на воздухе при комнатной температуре

Большее влияние на рост оптической плотности оказывает изменение интенсивности падающего на образец света (рис. 4).

Радикалы, образующиеся в процессе облучения полистирольной пленки, изучали методом ЭПР. При облучении полистирола в среде жидкого азота образуется радикал, спектр которого представляет собой симметричный синглет с шириной  $\sim 20$  эрстед (рис. 5, а). При повышении температуры до комнатной без облучения в среде воздуха этот спектр переходит в асимметричный синглет ширины  $\sim 16$  эрстед (рис. 5, б), который при комнатной температуре исчезает через несколько секунд.

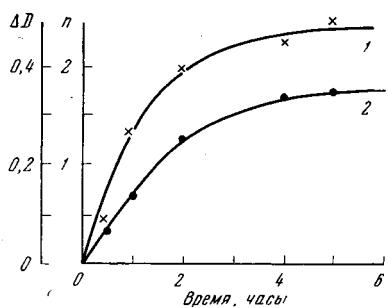


Рис. 6

Рис. 6. Кинетика накопления радикалов ( $n$  — концентрация, произвольные единицы) (1) и изменение оптической плотности при ( $\lambda = 340 \text{ мк}$ ) (2) в процессе облучения полистирольной пленки

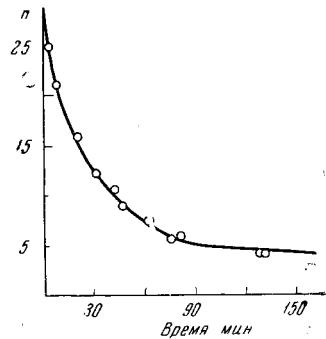


Рис. 7

Рис. 7. Кинетика гибели радикалов при 55°, полученных в полистироле при облучении на воздухе при комнатной температуре ( $n$  — концентрация радикалов, произвольные единицы)

На рис. 5, в приведен спектр радикала, образующегося при облучении полистирольной пленки на воздухе при комнатной температуре. Спектр представляет собой симметричный синглет с шириной  $\sim 7$  эрстед.

На рис. 6 приведена кинетика накопления этих радикалов, а также карбонильных групп в процессе облучения одного и того же образца.

Кинетика гибели радикалов приведена на рис. 7. Она хорошо описывается уравнением

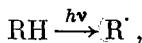
$$\frac{n_0 - n}{n_0 n} = -kt,$$

где  $n_0$  и  $n$  — соответственно начальная концентрация радикала и концентрация их в момент времени  $t$ ,  $k$  — константа скорости реакции гибели радикалов.

Следовательно, гибель радикалов происходит по реакции второго порядка.

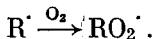
Анализируя полученный нами и описанный в литературе экспериментальный материал, можно прийти к выводу, что процессы, происходящие при фотоокислении полистирола, нельзя описать схемами, в которых предполагается образование перекисей [6]. По-видимому, при фотоокислении полистирола не происходит образования перекисей, или происходит в таком малом количестве, что не оказывает существенного влияния на механизм реакции образования основного продукта с карбонильной группой.

При УФ-облучении полистирола ( $RH$ ) происходит образование радикала у третичного атома углерода, т. е.



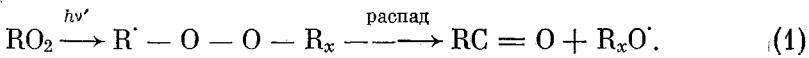
который фиксируется методом ЭПР после облучения образца в среде жидкого азота (рис. 5, а) (ширина сигнала согласуется с данными [9] для радикала у третичного атома углерода).

Этот радикал взаимодействует с молекулой кислорода и переходит в перекисный:



Это подтверждается тем, что при нагревании облученного в среде жидкого азота образца на воздухе до комнатной температуры сигнал ЭПР, соответствующий радикалу  $R^{\cdot}$ , переходит в асимметричный, характерный для перекисных радикалов (рис. 5, б).

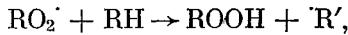
Оба радикала  $R^{\cdot}$  и  $RO_2^{\cdot}$  при комнатной температуре являются короткоживущими и поэтому не наблюдаются в образцах полистирола, облученных при комнатной температуре. Наблюдаемые в этом случае радикалы (рис. 5, в), вероятно, образуются после распада изомеризованного радикала  $RO_2^{\cdot}$  [10], т. е.



При таком распаде предполагается образование в равном количестве радикалов и соединений с карбонильной группой. Как видно из рис. 6, образование карбонильных групп и радикалов происходит в пропорциональных количествах, что указывает на образование этих продуктов из одного промежуточного соединения.

Вероятнее всего, это промежуточное соединение является перекисным радикалом, а не перекисью, что подтверждается следующими опытами. Два образца, один из которых был предварительно облучен в среде жидкого азота, облучали на воздухе в течение 15 мин.

Если гибель перекисных радикалов в предварительно облученном в среде жидкого азота образце приводит к образованию перекиси по реакции



то при последующем облучении этого образца на воздухе при комнатной температуре должно наблюдаться увеличение оптической плотности

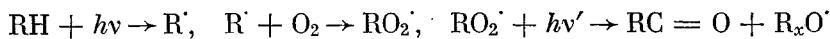
( $\lambda = 340 \text{ мкм}$ ) и концентрации радикалов по сравнению с образцом, предварительно не облучавшимся. Однако в обоих случаях были получены одинаковые результаты.

Известно, что при взаимодействии перекисей с некоторыми замещенными фенолами в растворе образуются стабильные феноксильные радикалы. Нами была сделана попытка обнаружить стабильные радикалы в растворах полистирола в присутствии дифениламина и 2,4,6-три-трет.бутилфенола.

Исследовали образцы полистирола, облученные на воздухе при комнатной температуре и в среде жидкого азота. Во всех случаях сигналы ЭПР отсутствовали. Это также подтверждает, что перекиси в процессе фотоокисления полистирола не образуются.

Для проверки возможности осуществления реакции (1) образец полистирола, в котором предварительно были получены радикалы  $\text{RO}_2^{\cdot}$ , облучали в среде жидкого азота. После облучения и нагревания образца до комнатной температуры наблюдалось увеличение оптической плотности при  $\lambda = 340 \text{ мкм}$  на 0,025, что указывало на образование карбонильных групп и появление сигнала ЭПР. Карбонильная группа и стабильный радикал образуются в среде жидкого азота при действии кванта света на перекисный радикал.

Таким образом, на основании полученных результатов можно предположить схему последовательных реакций образования карбонильных групп:



### Выводы

Изучены изменения оптической плотности ( $\lambda = 340 \text{ мкм}$ ) и спектры ЭПР полистирола при УФ-облучении. Предложен путь образования карбонильных групп (при фотоокислении полистирола) по схеме последовательных реакций.

Научно-исследовательский институт  
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию  
8 VII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Achhammer, M. J. Reiney, L. A. Wall, J. Polymer Sci., 8, 555, 1952.
2. M. J. Reiney, M. Tryon, B. G. Achhammer, J. Res. Nat. Bur. Standards, 51, 155, 1953.
3. L. A. Matheson, R. F. Boueg, Industr. and Engng. Chem., 44, 867, 1952.
4. J. A. Wall, M. R. Harvey, M. Tryon, J. Phys. Chem., 60, 1906, 1956.
5. H. H. G. Jellinek, J. Polymer Sci., 4, 1, 1949.
6. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. иностр. лит. М., 1959.
7. Э. И. Кириллова, Е. Н. Матвеева, К. А. Лейтман, Г. П. Фраткина, Пласт. массы, 1964, № 3, 10.
8. М. И. Голланд, Аппаратура для люминесцентного анализа, Госэнергоиздат, 1961.
9. В. В. Антуфьев, А. Ф. Докукина, М. П. Вотинов, Е. В. Сунцов, А. Г. Болдырев, Высокомолек. соед., 7, 380, 1965.
10. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 152, 665, 1963.

### THE WAY OF CARBONYL GROUPS FORMATION AT POLYSTYRENE PHOTOOXIDATION

P. I. Selivanov, E. I. Kirillova, V. L. Maximov

#### Summary

It were measured optical densities at  $340 \text{ m}\mu$  and ESR spectra at UV-irradiation of polystyrene. It was proposed nonperoxide way of carbonyl groups formation at polystyrene photooxidation in scheme on consecutive reactions.