

УДК 678.746:678.01:53

ВЛИЯНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА СВЕТА  
НА ФОТООКИСЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

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

При облучении тонких полистирольных пленок УФ-светом ртутно-кварцевых ламп или под действием солнечного излучения наблюдается интенсивное окисление полимера, что выражается в появлении нерастворимой фракции, понижении молекулярного веса растворимой фракции, появлении кислородсодержащих групп. Замечено, что скорости процессов в условиях атмосферных испытаний меньше, чем при облучении ртутно-кварцевыми лампами [1, 2].

В кварцевых лампах типа ПРК-2 и ПРК-4 УФ-радиация в общем световом потоке распределяется следующим образом. Самая коротковолновая часть (2000—2800 Å) — 15—15,5%; УФ-излучение средней длины волн (2800—3200 Å) — 25—25,5%; длинноволновое УФ-излучение (3200—3800 Å) — 19,5%. Остальное излучение приходится, главным образом, на видимую часть спектра [3]. Для солнечного света характерно наличие менее жесткой УФ-радиации (2900—3500 Å) [4]. Самая короткая длина волн в солнечном спектре, найденная у поверхности земли, составляет 2860 Å [4]. Полагают [5], что на вершинах гор излучение с длиной волны 2600 Å является причиной образования озона, а интенсивность солнечного излучения в области 2000—3000 Å на высоте 30—40 км составляет очень большую величину — ( $2 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>2</sup>·сек.).

До настоящего времени влияние длины волны падающего света на скорость фотоокисления полистирола изучено мало. Было показано, что при облучении полистирола светом лампы, имеющей максимальную интенсивность при 3650 Å, наблюдался индукционный период, равный 90 час. [6], а скорость поглощения кислорода и скорость накопления карбонильных групп связаны линейно с интенсивностью света [6, 7].

В данной работе исследовано влияние света различных длин волн на накопление карбонильных групп при фотоокислении полистирола и на распад соединения, образующегося в результате гибели долгоживущих радикалов после прекращения облучения [7].

Очистка и характеристики исходного полимера, а также методика получения пленок описаны в [8].

Для облучения были выбраны линии ртутной лампы ПРК-2 (2483, 2537, 2650 и 2800 Å), поглащаемые полистиролом, и линия 3130 Å, не поглащаемая полимером, но присутствующая в спектре излучения солнца на поверхности Земли. Монохроматизацию света осуществляли с помощью монохроматора типа МДР-2 с дифракционной решеткой с линейной дисперсией 20 Å/мм. Ширина линии на половине высоты была 30 Å для линий 2483, 2537 и 2650 Å; 80 Å — для линии 2800 Å и ~ 100 Å — для линии 3130 Å.

Интенсивность света определяли в относительных единицах с помощью fotoумножителей типа ФЭУ-39 и ФЭУ-18А с учетом их спектральной чувствительности. Изменение концентрации карбонильных групп определяли по изменению оптической плотности при 340 мк [8], а концентрацию парамагнитных частиц — на радиоспектрометре РЭ-1301 [8].

На рис. 1 представлены кривые изменения оптической плотности при 340 мк на единицу интенсивности света для различных длин волн; на рис. 2 — кривая зависимости скорости изменения оптической плотности на единицу интенсивности, т. е. скорости накопления карбонильных групп

на единицу интенсивности от длины волны света. (Скорости определены по максимальному углу наклона кривых рис. 1.)

В диапазоне 2483—2537 Å скорость не зависит от длины волны. При  $\lambda > 2537$  Å скорость резко уменьшается и при  $\lambda = 2800$  Å составляет, примерно,  $1/5$  скорости при  $\lambda = 2537$  Å. Длина волны 2800 Å является также

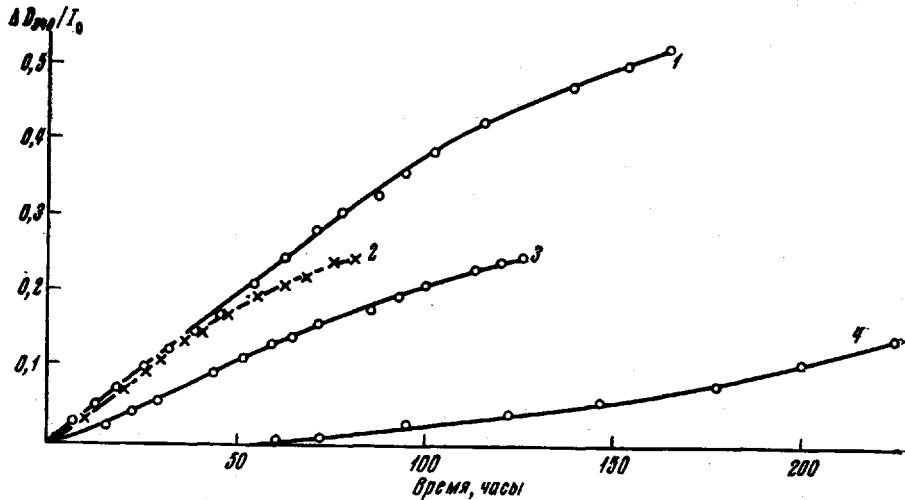


Рис. 1. Изменение оптической плотности ( $\lambda = 340$  мк) полистирола на единицу интенсивности света с длиной волны:

1 — 2483, 2 — 2537, 3 — 2650 и 4 — 2800 Å

длинноволновой границей спектра поглощения полистирола. При 3130 Å облучение даже вдвое большей интенсивности, чем при  $\lambda = 2800$  Å, не дало никаких изменений в течение 90 час. Таким образом, изменения в

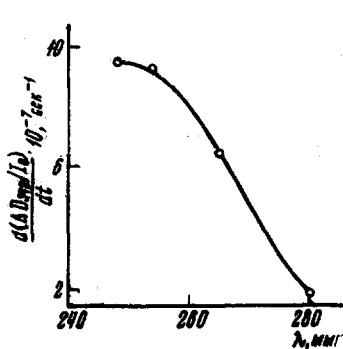


Рис. 2. Зависимость скорости изменения оптической плотности ( $\lambda = 340$  мк) на единицу интенсивности падающего света от длины волны

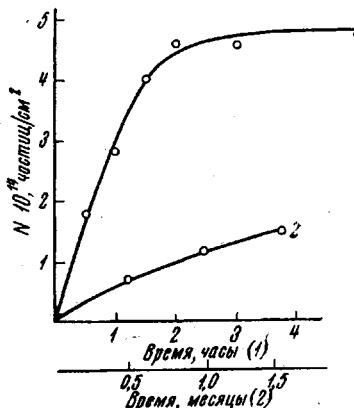


Рис. 3. Кинетика накопления долгоживущих радикалов в пленке полистирола при облучении лампой БУВ-ЗОП (1) и солнечным светом в районе Ленинграда (2)

полистироле при облучении вызываются светом тех длин волн, которые имеются в спектре его поглощения.

При действии солнечного излучения в полимере происходят те же самые процессы, что и при облучении лампами ПРК-2 или БУВ. Однако скорость этих процессов различна.

На рис. 3 представлена кинетика накопления долгоживущих радикалов в пленке полистирола толщиной 30—50 мк при экспозиции на солнеч-

ном свету в районе Ленинграда и при облучении лампой БУВ-30П. Из рис. 3 видно, что накопление долгоживущих радикалов в обоих случаях происходит по одинаковому закону, но максимальная скорость накопления при облучении лампой БУВ-30П на три порядка больше. Скорость, рассчитанная по максимальному наклону кривых рис. 3, при облучении лампой БУВ-30П равна  $1,0 \cdot 10^{10}$ , при атмосферном старении —  $6,0 \cdot 10^7$  частиц/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ .

Концентрация долгоживущих радикалов линейно связана с изменением оптической плотности при  $340 \text{ мкм}$ ; последняя пропорциональна кон-

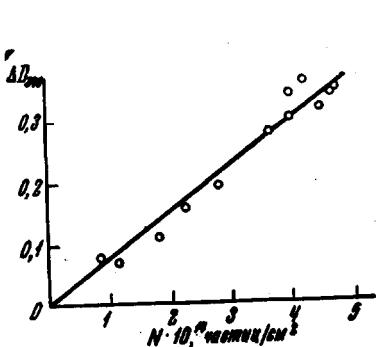


Рис. 4

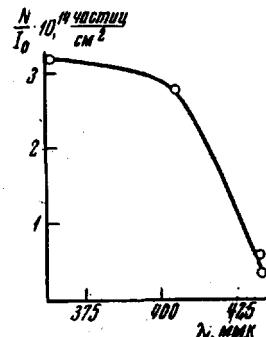


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость изменения оптической плотности ( $\lambda = 340 \text{ мкм}$ ) от концентрации долгоживущих радикалов в полистироле

Рис. 5. Зависимость концентрации долгоживущих радикалов на единицу интенсивности света от длины волны при повторном облучении полистирола, выдержанного в темноте

центрации карбонильных групп (рис. 4). Скорость накопления карбонильных групп пропорциональна интенсивности света [7]. Поэтому скорость накопления долгоживущих радикалов также пропорциональна интенсивности света. Если считать, что атмосферное фотоокисление вызывается светом той же длины волны, что и при облучении лампой БУВ-30П, то интенсивность этого света должна быть на три порядка меньше. Интенсивность излучения лампы БУВ-30П, определенная с помощью термостолбика, была близка к величине, указанной заводом-изготовителем. С учетом того, что основное излучение лампы приходится на длину волны  $2537 \text{ Å}$  ( $\sim 80\%$ ), эта интенсивность равна  $4 \cdot 10^{14} \text{ квантов/см}^2 \cdot \text{сек}$ . Тогда интенсивность, необходимая для фотоокисления со скоростью, полученной при атмосферном старении, равна  $2,4 \cdot 10^{11} \text{ квантов/см}^2 \cdot \text{сек}$  или  $1,5 \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{сек}$ . Эта величина, примерно, на четыре порядка меньше, чем интенсивность солнечного излучения в области  $2000$ — $3000 \text{ Å}$  на высоте  $30$ — $40 \text{ км}$  ( $2 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{сек}$ ).

Возможно, что, несмотря на незначительную интенсивность света с  $\lambda = 2000$ — $3000 \text{ Å}$  в солнечном спектре у поверхности Земли, именно он является причиной атмосферного старения полистирола.

Ранее нами было показано [8], что темновой процесс в УФ-облученном полистироле обусловлен гибеллю долгоживущих радикалов с образованием соединения, обладающего УФ-поглощением. При облучении УФ-светом это соединение распадается с образованием исходных долгоживущих радикалов. На рис. 5 представлена зависимость концентрации радикалов на единицу интенсивности света от длины волны. Образцы пленок полистирола, облученные УФ-светом лампы БУВ-30П в течение 2 час., выдерживали в темноте около 6 месяцев до исчезновения радикалов, после чего их облучали светом различных длин волн от лампы ПРК-2 в течение одного часа. Как видно из рис. 5, образовавшееся в темноте соедине-

ние распадается на радикалы под действием света длин волн короче 4050 Å. Образование некоторого количества радикалов при длинах волн больше 4050 Å, вероятно, вызвано недостаточно хорошей монохроматизацией света (ширина линий на длинных волнах около 150 Å).

### Выводы

1. Изучено влияние света различной длины волн на накопление карбонильных групп в полистироле и на распад соединения, которое образуется в результате гибели долгоживущих радикалов в темновом процессе.
2. Показано, что долгоживущие радикалы образуются не только под действием света ртутно-кварцевых ламп, но и под действием солнечного излучения, хотя и с меньшей скоростью.

Научно-исследовательский институт  
полимеризационных пластических масс

Поступила в редакцию  
28 IX 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
2. G. Oster, G. K. Oster, N. M. Gossop, J. Polymer Sci., 34, 671, 1959.
3. И. Ф. Галанин, В. К. Беликов, А. Д. Вадковская, Е. М. Лопухина, Сб. Ультрафиолетовое излучение, Медгиз, 1959, стр. 42.
4. А. Мейер, Э. Зейц. Ультрафиолетовое излучение. Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 130.
5. Ш. Перрен де Бришамбо, Солнечное излучение и радиационный обмен в атмосфере, изд-во «Мир», 1966.
6. N. Grassie, N. A. Weir, J. Appl. Polymer Sci., 9, 963, 1965.
7. К. А. Лейтман, П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., А9, 1565, 1967.
8. П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, В. Л. Максимов, Высокомолек. соед., 8, 1418, 1966.
9. П. И. Селиванов, В. Л. Максимов, Э. И. Кириллова, Высокомолек. соед., Б9, 371, 1967.

---

### EFFECT OF SPECTRAL COMPOSITION OF INCIDENT LIGHT ON PHOTOOXIDATION OF POLYSTYRENE

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

#### Summary

At studying of effect of light wave-length on polystyrene photooxidation it has been shown that photooxidation is caused only with the light of wavelength shorter than 2800 Å. Stable radicals formed at irradiation with mercury lamp are also formed at sun light action but with lower rate. Decomposition of compounds risen at UV — irradiation occurs at action of light with wave-length up to 4050 Å.