ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XIII 1971 № 11

УДК 541.64 : 542.952/.954

ФОТОЛИЗ ПОЛИ-9,9-*бис*-(4-ОКСИФЕНИЛ)-ФЛУОРЕНТЕРЕФТАЛАТА

Э. Е. Саид-Галиев, В. В. Родэ, В. В. Коршак

Известно, что полиарилаты по сравнению с другими полимерами, полученными методом поликонденсации, обладают повышенной термостойкостью. Среди них наиболее интересным, с этой точки зрения, является полиарилат на основе 9,9-*бис*-(4-оксифенил)флуорена и терефталевой кислоты (Д-9) [1].

Исследование термостарения полиарилата Д-9 показало, что он сохраняет стабильность своих свойств в течение более длительного времени, чем полиарилаты на основе диана или фенолфталеина. Сравнение термических свойств полиарилатов, различающихся объемистыми боковыми заместителями, привело к выводу [2], что наибольший вклад в термостойкость вносит флуореновый цикл. Полимеры, содержащие подобные циклы, обладают, по-видимому, и большей светостойкостью, о чем свидетельствуют некоторые данные по изменению вязкости растворов полиарилата Д-9 под действием УФ-облучения [3]. Более полно этот вопрос мог быть решен, однако, только при комплексном светостарении данного полимера в твердой фазе. Это тем более важно, поскольку на практике облучению обычно подвергают полимеры в виде формованных изделий, волокон или пленок. В нашей работе исследовалось вакуумное светостарение, что давало возможность изучать в более чистом виде процессы, происходящие в полимере под действием УФ-света.

Экспериментальная часть

Исследование вели на образцах полиарилата Д-9 молекулярного веса 40 000. Перед проведением опыта полимер дважды переосаждали из хлороформа в метанол и после высушивания в вакууме при 100° до постоянного веса отливали из него пленки различных толщин в зависимости от назначения — от 2 до 20 *мк*. Облучение пленок проводили при 30° в кварцевом сосуде, аналогичном описанному в работе [4], в котором с помощью высоковакуумной установки создавали исходное давление 10^{-5} *мм*. В качестве источника УФ-света использовали лампу ПРК-2 мощностью 400 *вт*. Интенсивность облучения, измеренная с помощью ферриоксалатного актинометра, составляла $1{,}40 \cdot 10^{14}$ *квант·см$^{-2}$сек$^{-1}$* ($2{,}3 \cdot 10^{-10}$ *эйнштейн·см^{2}сек$^{-1}$*). Поглощение исходной пленки составляло $0{,}45 \cdot 10^{14}$ *квант·см$^{-2}$сек$^{-1}$* ($0{,}78 \cdot 10^{10}$ *эйнштейн·см$^{-2}$сек$^{-1}$*). Кинетику деструкции измеряли по нарастанию давления газообразных продуктов деструкции, регистрируемого с помощью прибора ДСР-1-01, который был снабжен специальным, изготовленным для этой цели электромагнитным датчиком, позволяющим фиксировать минимальное давление 0,05 *мм* (объем системы — 0,7 *л*).

В процессе облучения полимера отбирали пробы газообразных продуктов деструкции и анализировали их на хроматографе «Цвет-4», куда они подавались с помощью насоса Топплера. Изменения, происходящие в пленках под действием УФ-излучения, фиксировали спектроскопически.

Спектры в УФ- и видимой областях снимали с помощью спектрофотометров ESP-3 и СФ-4, инфракрасные спектры — на приборе UR-20.

Со временем облучения в пленке полимера накапливалась гель-фракция, количество которой оценивали весовым методом после экстрагирования растворимой части полимера хлороформом и высушивания геля в вакууме при 80—100° до по-

стоянного веса. Растворимую часть полимера (золь-фракцию) исследовали методом турбидиметрического титрования *н*-гептаном в растворе тетрахлорэтана с целью качественной оценки изменения молекулярно-весового распределения (МВР) полимера в процессе фотостарения.

Результаты и их обсуждение

Облучение пленок УФ-светом сопровождается распадом полимера с выделением газообразных продуктов деструкции, образованием гель-фракции, а также ведет к появлению окраски. Одновременно происходит изменение механических свойств, причем ухудшаются прочностные и вязкоэластические свойства, полимер становится хрупким. Как видно из рис. 1, заметные изменения механических свойств полимера протекают в первые 35 час. облучения, после чего они становятся незначительными. В первый период облучения (8 час.) механическая прочность полимера несколько увеличивается, затем монотонно падает.

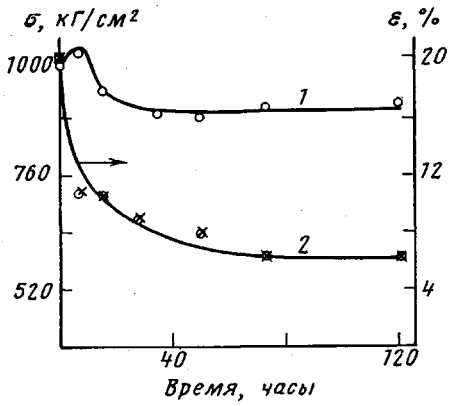


Рис. 1

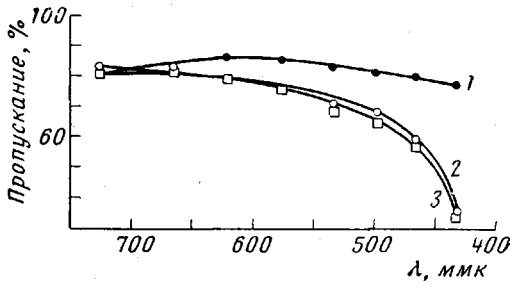


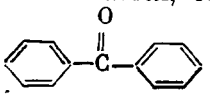
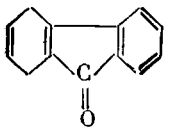
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость механических свойств пленки полиарилата Д-9 (толщина 20 *мк*) от времени облучения:

1 — предел прочности на разрыв σ, *кГ/см²*, *2* — относительное удлинение при разрыве ε, %

Рис. 2. Изменение светопоглощения пленок полиарилата Д-9 в процессе облучения: *1* — исходный образец, *2* — 75, *3* — 120 час. облучения

Общее уменьшение механической прочности за весь период облучения составляет около 10%. За то же время относительное удлинение падает в три раза. Высокая скорость падения относительного удлинения в начале облучения в дальнейшем постепенно понижается. Сложный характер изменения механических свойств полимера объясняется, очевидно, конкуренцией нескольких одновременно протекающих процессов. Сшивание макромолекул ограничивает подвижность сегментов, способствуя увеличению жесткости цепей и понижению их эластичности. Однако в полимере имеет место и обратный процесс: происходит разрыв цепей, который влечет за собой увеличение подвижности сегментов сетки. Известно [5], что прочность на разрыв σ определяется скоростью вытягивания цепей под действием приложенной нагрузки. Образование в первый период облучения наряду со сшиванием разветвленных структур затрудняет быстрое растяжение полимерных цепей, что также способствует, по-видимому, первоначальному росту прочностных свойств облученной пленки. Следует отметить, что рост прочностных свойств полимера в начале облучения может быть связан и с уменьшением полидисперсности. Однако сшивание, хотя и вносит решающий вклад в увеличение прочности, повышает прочность не безгранично. Существует критическая степень сшивки, после которой наступает падение прочности, что хорошо известно, например, для каучуков разной степени вулканизации [5]. Падение прочности может наступать также тогда, когда в суммарном процессе старения начинает преобладать деструкция с разрывом цепей.

Наряду с изменением механических свойств процесс светостарения сопровождается также окрашиванием пленок (рис. 2): первоначально прозрачные пленки в процессе облучения желтеют. Среди соединений данного класса прозрачность увеличивается, если возможно свободное вращение. Так, безофенон  прозрачен, а флуоренон  окрашен в оранжевый цвет. В исходном полиарилате, относящемся к классу жесткоцепных полимеров, вращение вокруг одинарных углерод — углеродных связей уже достаточно осложнено вследствие наличия бокового объемистого флуоренового заместителя при центральном атоме углерода. Образующиеся в процессе облучения разветвления понижают возможность вращения практически до нуля. По-видимому, это и является причиной окрашивания полиарилата в процессе УФ-облучения. Окрашивание полимера может также вызываться образованием в процессе деструкции полиеновых структур, появлением свободных карбонильных групп и т. д.

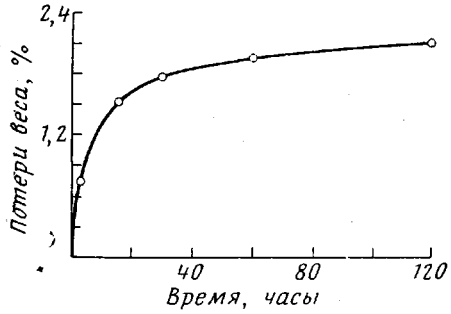


Рис. 3

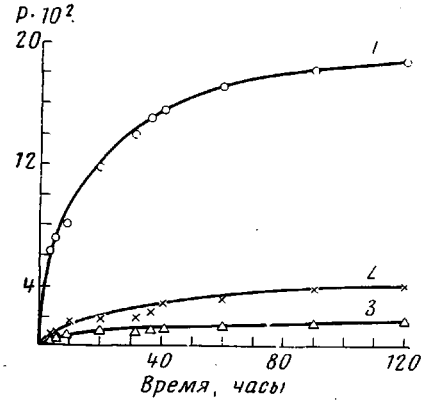


Рис. 4

Рис. 3. Потеря веса полиарилата Д-9 в зависимости от времени облучения

Рис. 4. Выделение газообразных продуктов P, *моль/моль* структурных единиц при фотодеструкции полиарилата Д-9
1 — CO_2, *2* — H_2, *3* — CO

Светостарение полиарилата Д-9 сопровождается также потерей веса, причем значения этих потерь за 120 час. экспозиции достигают 2% (рис. 3). Это обусловлено выделением при деструкции газообразных продуктов (рис. 4), состоящих из CO_2, CO и H_2. Основное количество газа выделяется в течение первых 40—60 час. Полные квантовые выходы указанных газов за 120 час. облучения (рассчитанные как количество молекул, образующихся в 1 $см^2$ пленки толщиной 10 *мк* в 1 сек. при поглощении ею кванта света) составили: $\Phi_{CO_2} = 0{,}223$, $\Phi_{CO} = 0{,}20$, $\Phi_{H_2} = 0{,}047$. Как явствует из квантовых выходов, в смеси газов преобладает CO_2 (77%), тогда как количество окиси углерода не превышает 7%. Следует отметить, что в процессе облучения соотношение окислов практически не меняется. Окислы углерода в газообразных продуктах деструкции могут возникать только при распаде сложноэфирной связи по схемам

$$R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R \rightarrow R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O\cdot + \cdot R \rightarrow R'\cdot + CO_2 \qquad (1)$$

$$R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R \rightarrow R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\cdot + \cdot O-R \rightarrow R'\cdot + CO \qquad (2)$$

Соотношение окислов углерода в продуктах деструкции говорит о большей скорости процесса, протекающего по схеме (1). Высокое содержание водорода (16 мол.%) в продуктах распада объясняется, по-видимому, спецификой строения полимера, содержащего большое количество бензольных ядер. Деструкция полимера осложняется одновременно протекающим процессом структурирования, в результате которого образуется нерастворимая гель-фракция, количество которой возрастает со временем (рис. 5). Как и другие процессы, гелеобразование заканчивается за первые 40—60 час. облучения и захватывает небольшую часть полимера причем, как было нами показано ранее [6], уже в первые часы облучения образуется плотная сетка, густота которой в дальнейшем возрастает незначительно. Например, за время облучения от 1 до 120 час. коэффициент сшивания увеличивается всего на несколько процентов. Гелеобразование захватывает только поверхностный слой пленки [6], и бо́льшая часть пленки остается растворимой. В золь-фракции под действием облучения также происходят некоторые изменения, характер которых можно проследить методом турбидиметрического титрования. На рис. 6 приведены интегральные кривые МВР нефракционированного образца полиарилата Д-9. Анализ интегральных и соответствующих им дифференциальных кривых МВР показывает, что в начале облучения происходит общий рост молекулярного веса и разделение поли-

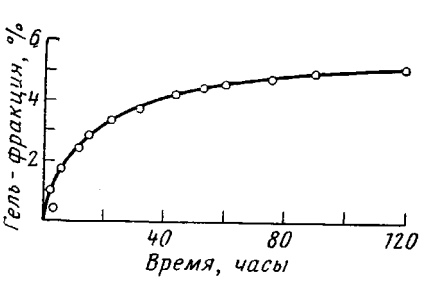


Рис. 5. Образование гель-фракции при облучении полиарилата Д-9

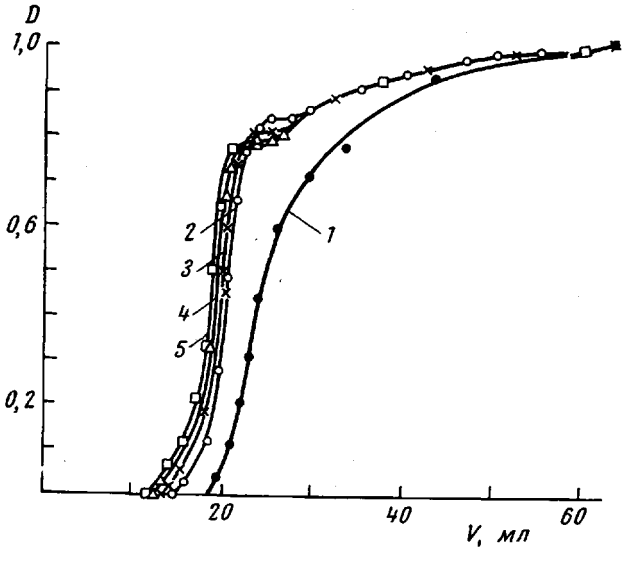


Рис. 6. Интегральные кривые турбидиметрического титрования облученных образцов полиарилата Д-9:

1 — исходный полимер, *2* — полимер, облученный 3, *3* — 12, *4* — 61, *5* — 120 час.; *D* — оптическая плотность, *V* — объем *н*-гептана

мера на две фракции с бо́льшим и меньшим молекулярным весом, что соответствует появлению площадок на интегральных кривых МВР. С увеличением времени облучения наблюдается дальнейшее, хотя и незначительное, снижение распределения по растворимости высокомолекулярной фракции и рост ее молекулярного веса. Анализ приведенных результатов турбидиметрического титрования подтверждает вывод о том, что в полиме-

ре одновременно протекают как структурирование, так и деструкция. При этом падение молекулярного веса, вызванное разрывом цепей, значительно перекрывается ростом молекулярного веса за счет одновременно протекающих процессов разветвления и сшивания ($\delta < 1$) полимерных молекул.

Разрушение полимера и изменение его химического строения хорошо прослеживается также методами спектроскопии. Из рис. 7 видно, что в процессе облучения в спектре появляется новая полоса поглощения 1633 $см^{-1}$, соответствующая 2-оксибензофенону [7]. С увеличением времени облучения количество таких структур постепенно возрастает, в

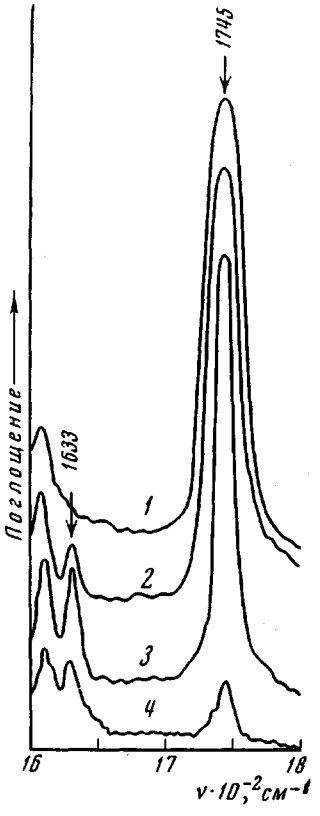


Рис. 7

Рис. 8

Рис. 7. Изменение ИК-спектров полиарилата Д-9 при облучении:

1 — пленка исходного полимера, *2* — пленка после облучения в течение 10, *3* — 120 час., *4* — порошок гель-фракции полимера после 120 час. облучения

Рис. 8. УФ-спектры исходного полиарилата (*1*) и образцов полимера, облученных в течение 12 (*2*), 61 (*3*) и 120 час. (*4*). Растворитель $CHCl_3$, концентрация $5 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*

то время как концентрация карбонильных групп сложноэфирной связи (1745 $см^{-1}$) несколько понижается. УФ-спектры (рис. 8) того же полимера, которые снимали периодически в процессе облучения, показывают рост поглощения в области 345—370 *ммк* с максимумом при 360 *ммк*, который можно отнести к оксибензофеноновой структуре, приняв во внимание, что в зависимости от вида и положения заместителя в ядре низкомолекулярные замещенные бензофеноны поглощают в области от 300 до 400 *ммк* [9], а максимумы поглощения полимерных бензофенонов также заметно различаются [9—12]. Структуры, включающие 2-оксибензофеноновые фрагменты, образуются в полимере, очевидно, путем фотоперегруп-

перегруппировки Фриса, которая, как известно [13], может иметь место под действием УФ-света. Рассмотрение рис. 2—6 показывает, что процессы светостарения в полимере постепенно замедляются, что сопровождается стабилизацией свойств (рис. 1). Вместе с тем наблюдается различие в интенсивности процессов светостарения по толщине пленки. Так, применяя метод экранов, нашли, что падение характеристической вязкости в слое 0—10,6 *мк* за 21 час. экспозиции составляет 20%, в слое 10,6—19 *мк* — 4%, окраска первого слоя светло-желтая, второй слой практически не окрашен. В сшитой части полимера, расположенной преимущественно в поверхностном слое, наблюдается сильное разрушение сложноэфирной группы, в то время как для всей пленки оно не так велико (рис. 7). Такое распределение фотохимических процессов по толщине пленки говорит о выполнимости закона Ламберта — Бэра. Изменения в глубоких (более 10—12 *мк*) слоях пленки незначительно, что, по-видимому, связано с отсутствием диффузии активных частиц, например, низкомолекулярных радикалов с поверхности пленки на глубину.

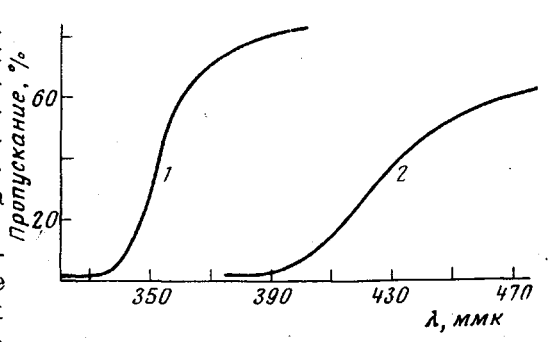
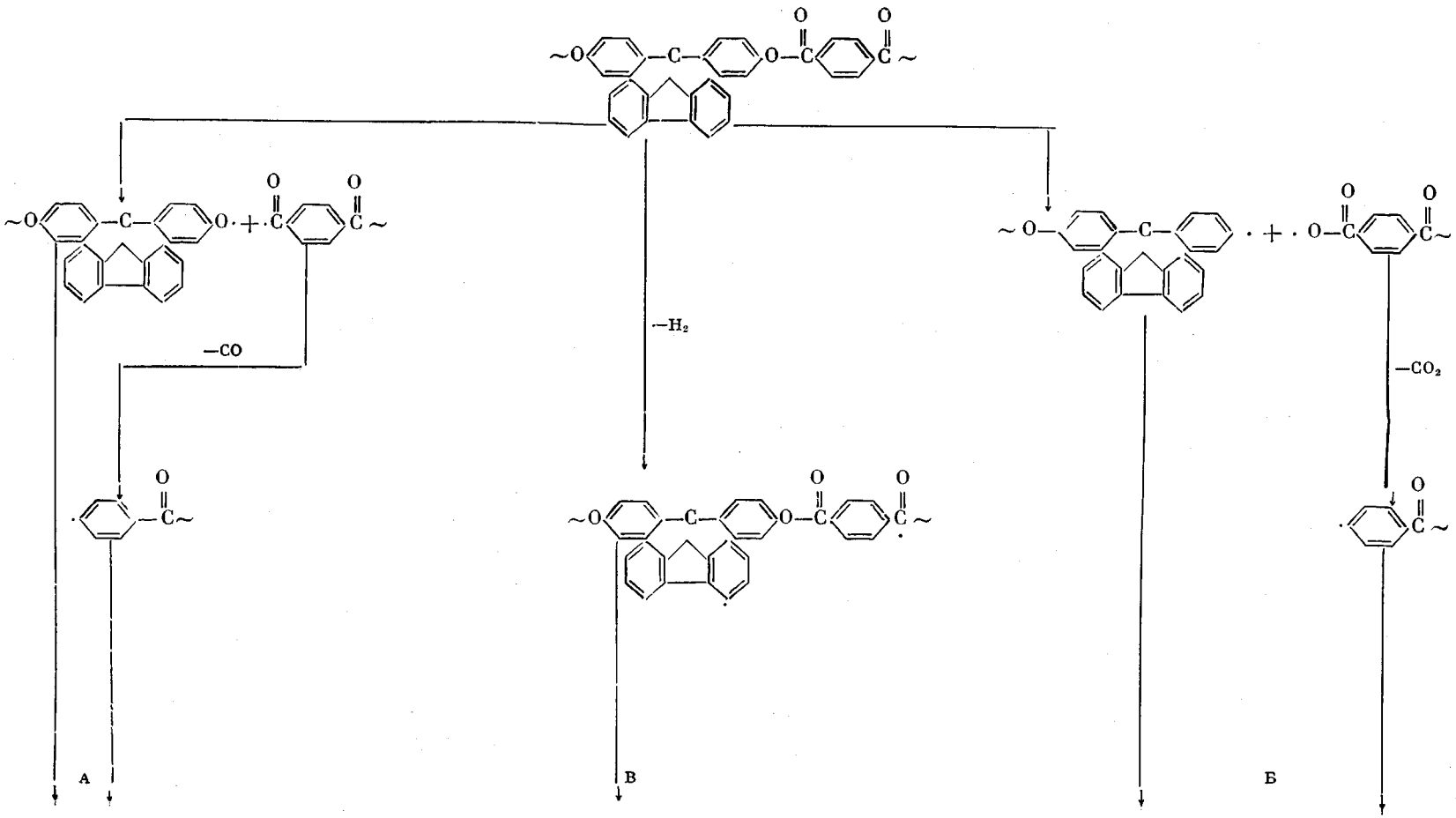


Рис. 9. Изменение оптической плотности пленок полиарилата Д-9 толщиной 10 *мк* в процессе облучения:

1 — исходная пленка, *2* — 120 час. облучения

Локализация процессов светостарения в поверхностном слое пленки приводит к тому, что их вклад в изменение свойств образца сравнительно невелик (рис. 1, 2, 7, 8). Однако такое свойство, как сопротивляемость пленок изгибу, очень чувствительно к облучению и с увеличением времени облучения быстро падает. Это связано с нарастанием хрупкости поверхностного слоя пленки вследствие тримеризации. При изгибе уже при небольших напряжениях в поверхностном сшитом слое возникают микротрещины, которые быстро распространяются на всю толщину пленки и вызывают ее излом. В общем случае можно сказать, что вклад процессов светостарения в изменение свойств полимерной пленки зависит от ее толщины и увеличивается с уменьшением последней. Протекание процессов светостарения в тонком поверхностном слое обусловлено, в первую очередь, высокой оптической плотностью исходного полиарилата в УФ-области спектра (рис. 9), что, в свою очередь, связано с наличием в полимере большого количества поглощающих групп (ароматические ядра, карбонильные группы). Кроме того, как видно из рис. 9, через 120 час. облучения полимер становится совершенно непрозрачен для УФ-лучей, это может быть связано с образованием новых светопоглощающих структур. Такими структурами, как это следует из данных спектроскопических исследований, являются полимерные *о*-оксикетоны. Глубина деструкции в процессе светостарения определяется соотношением скоростей опасных и безопасных для полимера путей трансформации поглощенной энергии. Возникающие в результате фотоперегруппировки Фриса *о*-оксикетонные структуры, являющиеся эффективными светостабилизаторами, работающими по механизму передачи энергии и экранирования, предохраняют полимер от разрушения. Поэтому замедление или даже прекращение процессов светостарения (деструкции, структурирования и т. д.) может быть связано прежде всего с ростом содержания *о*-оксикетонов. Таким образом, в этом случае, по-видимому, имеет место эффект самостабилизации (самозащиты).

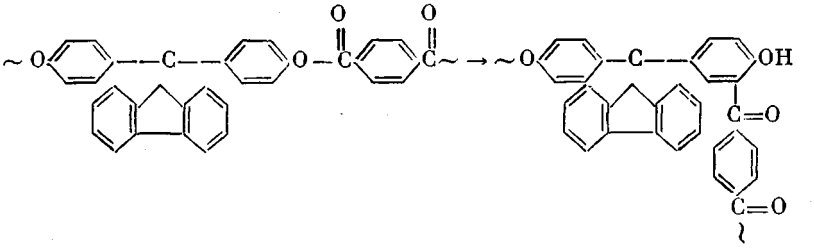
На основании полученных данных общую картину процессов, протекающих при фотолизе полиарилата Д-9, можно представить следующим образом:



Образование вторичных продуктов

Здесь А — выделение CO и образование линейных макромолекул с бóльшим или меньшим молекулярным весом; Б — выделение CO_2 и образование линейных макромолекул с бóльшим или меньшим молекулярным весом; В — отщепление водорода, которое может приводить к разветвлению или поперечному сшиванию.

Конкурирующим процессом является фотоперегруппировка Фриса, протекающая в главной цепи полимера



Фотостарение полиарилата Д-9 протекает с одновременной реализацией всех указанных направлений.

Выводы

1. Проведено комплексное исследование процесса светостарения поли-9,9-*бис*-(4-оксифенил)флуорентерефталата (полиарилата Д-9).

2. Показано, что замедление процессов светостарения со временем облучения в основном связано с образованием в полимере в результате фотоперегруппировки Фриса *о*-оксикетонных структур, являющихся эффективными светостабилизаторами, и, таким образом, исследованный полиэфир можно отнести к классу самозащищающихся полиарилатов.

3. Предложена общая схема деструкции исследуемого полиарилата.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 30 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Авт. свид. 231120, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 35, 86.
2. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., **А10**, 1362, 1968.
3. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина, В. А. Панкратов, Высокомолек. соед., **А9**, 1903, 1967.
4. С. Р. Рафиков, Сюй Цзи-пин, Высокомолек. соед., **3**, 56, 1961.
5. Сб. Физика полимеров, под ред. М. В. Волькенштейна, Изд-во иностр. лит., 1960.
6. Э. Е. Саид-Галиев, В. В. Родэ, Высокомолек. соед., **А13**, 906, 1971.
7. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ, под ред. В. М. Чулановского, изд-во «Химия», 1969, стр. 247.
8. Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, Budapest, L. Lang, v. 7, 1966, p. 49; v. 11, 1968, p. 271, 276.
9. В. В. Родэ, Э. Е. Саид-Галиев, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2302.
10. S. B. Maerov, J. Polymer Sci., **A3**, 487, 1965.
11. J. S. Humphrey, Polymer Preprints, **9**, 453, 1968.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С А. Силинг, С. Р. Рафиков, З. Я. Фомина, В. В. Родэ, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 157, 1969.
13. H. Kobsa, J. Organ. Chem., **27**, 2293, 1962.

PHOTOLYSIS OF POLY-9,9-*bis*-(4-HYDROXYPHENYLFLUORENE TEREPHTHALATE)

E. E. Said-Galiev, V. V. Rode, V. V. Korshak

Summary

A complex investigation of poly-9,9-*bis*-(4-hydroxyphenylfluorene terephthalate) films has been carried out under UV-irradiation in vacuum. The coloring of films, their degradation, cross-linking and change of molecular weight have been examined. The chemical changes in films have been studied by IR- and UV-spectroscopy. The composition of the gaseous degradation products has been analyzed, revealing only the presence of carbon oxides and hydrogen. It is shown that the retardation of light ageing is due to the formation in the polymer as the result of Fries photorearrangement, of *o*-hydroxyketone structures, producing a self-stabilization effect. A general scheme of the degradation of the polymer studied is suggested.