

УДК 541.64 : 53

**АРОМАТИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ В ПОЛИМЕРАХ И ИХ ВЛИЯНИЕ
НА ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

A. П. Пивоваров, Ю. В. Гак, А. Ф. Луковников

По поглощательной способности в УФ-области полимеры можно условно разделить на две группы: содержащие в структуре хромофорные группы с π-электронами, например ароматические ядра, карбонильные группы и др., и полимеры, в которых атомы связаны только простыми σ-связями. Если полимеры первой группы способны поглощать излучение вплоть до видимой области, то полимеры второй группы, такие, как полиолефины, полиоксиметилены, простые полизэфиры и др., должны обладать собственным поглощением в спектральной области длин волн короче ~200—250 мк. Например, край собственного σ → σ* поглощения полиэтилена начинается с 176 мк [1]. Несмотря на это, все полимеры поглощают солнечный свет в широкой спектральной области и подвержены фотохимическим превращениям.

Вопрос о причинах поглощения солнечного света полимерами, не имеющими собственного поглощения в данной спектральной области, в литературе рассмотрен недостаточно подробно, и у разных авторов нет единой точки зрения.

Согласно наиболее распространенному мнению в карбоцепных полимерах солнечный свет поглощают карбонильные группы, которые могут образоваться на макромолекуле в процессе полимеризации или окисления при переработке полимера в изделие [2].

Было высказано также предположение, что ответственными за поглощение света в полипропилене являются остатки продуктов разложения комплексных катализаторов [3]. В работе [4] установлено, что для полиэтилена характерно наличие конденсированных ароматических соединений, которые ответственны за люминесценцию полимера. В нашей работе [5] показано, что ароматические примеси присутствуют во многих полимерах и что они являются сенсибилизаторами фотохимических превращений в полимерах.

Выяснение характера поглощающих примесей, исследование природы их возбужденных состояний и участие их в фотохимических превращениях в конечном итоге определяют рациональные пути защиты полимеров от действия света. Настоящая работа проведена на полиэтилене, полипропилене, полиформальдегиде, политетрафторэтилене, поливинилхлориде и некоторых других полимерах, не обладающих собственным поглощением в области солнечного спектра у поверхности земли.

Исследование спектров поглощения показало, что для таких полимеров регистрируемая оптическая плотность в УФ-области обусловлена в основном рассеянием света в образце и отражением от поверхности. В то же время учет отражения и рассеяния указывает и на наличие истинного поглощения в области 200—400 мк. Было замечено, что обработка образцов (пленки толщиной от 30 до 100 мк) различными растворителями приводит к понижению истинного поглощения. При этом понижается интенсивность люминесценции полимеров, а растворители начинают люмине-

сцировать, и спектры их поглощения и люминесценции аналогичны соответствующим спектрам полимеров перед обработкой. Эти опыты свидетельствуют о том, что поглощение и люминесценция полимеров в УФ-области обусловлены примесями.

Спектры люминесценции полимеров различного строения, как следует из рис. 1, а, обладают заметным сходством. Для них характерно наличие трех групп электронно-колебательных полос. Соотношение интенсивностей

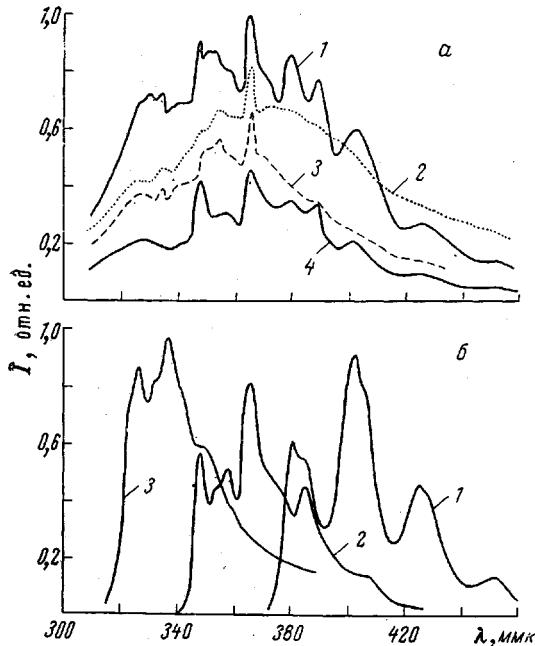


Рис. 1

Рис. 1. Спектры люминесценции полимеров:

а: 1 — полиэтилен, 2 — полиформальдегид, 3 — политетрафорэтилен, 4 — полиэтилен, очищенный от естественных примесей, после хранения на воздухе в течение 13 суток; б: 1 — антрацен, 2 — фенантрен, 3 — нафталин в полистироле. Длина волны возбуждающего света $\lambda_B = 2537 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda \sim 60 \text{ \AA}$, ширина щели регистрирующего монохроматора $d = 0,5 \text{ мм}$, $T \approx 300^\circ \text{K}$; I — интенсивность флуоресценции

Рис. 2. Спектры поглощения (пунктирные) и возбуждения люминесценции естественных примесей (сплошные кривые):

а: 1 — нафталин, 2 — полипропилен, 3 — полистирол; регистрация на $\lambda = 3300$, $\Delta\lambda \approx 96 \text{ \AA}$;
б: 1 — фенантрен, 2 — антрацен в полистироле, 3 — полиэтилен; регистрация на $\lambda = 3800$, $\Delta\lambda \approx 96 \text{ \AA}$, 4 — полиэтилен на $\lambda = 4250 \text{ \AA}$

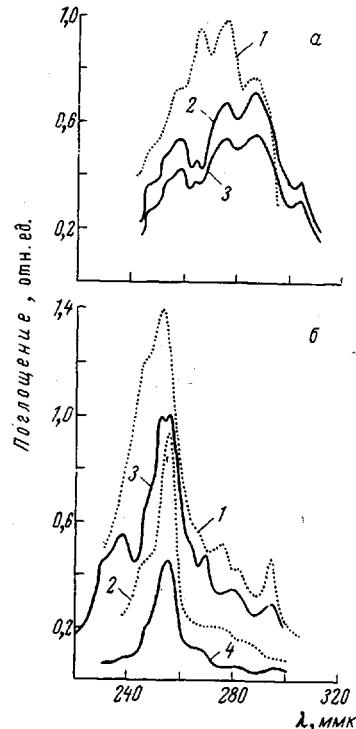


Рис. 2

между этими группами меняется в зависимости от длины волны возбуждающего света. Подобное изменение наблюдается также в различных партиях одного и того же полимера, полученных или хранившихся в неодинаковых условиях.

Эти три характерных спектра люминесценции принадлежат, как мы полагаем, антрацену, фенантрену и нафталину или их производным. Из рис. 1 видно, что электронно-колебательные полосы 0—0 (26300 см^{-1}), 0—1 (24900 см^{-1}), 0—2 (23500 см^{-1}) и 0—3 (22100 см^{-1}) в спектре люминесценции антрацена, искусственно введенного в очищенный от примесей полиэтилен (рис. 1, б, кривая 1), полностью совпадают с аналогичными полосами в спектре люминесценции полистирола, не очищенного от естественных примесей (рис. 1, а, кривая 1). Эти же электронно-колебательные

полосы появляются в спектре люминесценции π -гептана при выдерживании в последнем промышленных образцов полиэтилена.

При выдерживании полиэтилена в спирте последний также начинает люминесцировать, но в отличие от π -гептана спектр люминесценции, характерный для антрацена, теряет свою колебательную структуру, и остается одна электронная полоса в области ~ 370 — 500 мкм. Это, по-видимому, объясняется полярностью спирта, и поэтому отсутствие колебательной структуры в спектрах люминесценции полиформальдегида и политетрафторэтилена (рис. 1, а, кривые 2 и 3) можно объяснить их меньшей концентрацией по сравнению с полиэтиленом.

Электронно-колебательные полосы 0—0 ($28\ 700$ см $^{-1}$), 0—1 ($28\ 000$ см $^{-1}$), 0—2 ($27\ 300$ см $^{-1}$) фенантрена (рис. 1, б, кривая 2) отчетливо проявляются в спектрах люминесценции примесей в различных полимерах (рис. 1, а, кривые 1—3).

Электронная полоса люминесценции нафтилина (рис. 1, б, кривая 3) также совпадает с соответствующими полосами примесей в полимерах (рис. 1, а, кривые 1—3). Однако следует при этом отметить, что колебательная структура электронных полос совпадает неполностью.

Сопоставление спектров поглощения нафтилина, фенантрена и антрацена, специально введенных в предварительно очищенные полимеры, со спектрами возбуждения люминесценции естественных примесей в этих полимерах также подтверждают выводы о характере естественных примесей.

Из рис. 2, а видно, что спектры возбуждения люминесценции примесей для полиэтилена и полипропилена, когда регистрация люминесценции проводилась на $\lambda = 330$ мкм (кривые 2, 3), совпадают со спектром поглощения нафтилина (кривая 1).

Спектр возбуждения люминесценции примесей при регистрации на 425 мкм (рис. 2, б, кривая 4) совпадает со спектром поглощения антрацена (рис. 2, б, кривая 2), и максимум в обоих спектрах находится на $\lambda = 255$ мкм.

В спектре возбуждения люминесценции, регистрируемой на $\lambda = 380$ мкм, проявляются пики на $\lambda = 252$ и 294 мкм (рис. 2, б, кривая 3), которые принадлежат фенантрену (рис. 2, б, кривая 1). Наряду с ними проявляется также и пик на $\lambda = 255$ мкм, принадлежащий антрацену. Это связано с тем, по-видимому, что на длине волны $\lambda = 380$ мкм люминесцируют и фенантрен и антрацен, в то время как на $\lambda = 425$ мкм наблюдается свечение одного антрацена (рис. 1, б, кривые 1, 2).

Таким образом, сравнение спектров поглощения и люминесценции нафтилина, фенантрена и антрацена со спектрами люминесценции и возбуждения люминесценции неизвестных примесей в полимерах показывает их хорошее совпадение.

Поэтому мы полагаем, что в полимерах в качестве естественных примесей находятся производные нафтилина, фенантрена и антрацена. Необходимо отметить, что в полимерах присутствуют и другие примеси. Например, в спектрах люминесценции присутствуют полосы на $\lambda = 354$ и 389 мкм (рис. 1, а, кривые 1—3), а в спектрах возбуждения люминесценции примесей присутствуют пики на $\lambda = 280$, 268 и 238 мкм (рис. 2, б, кривая 3). Идентификация этих примесей затруднительна по причине их меньшей интенсивности.

Мы уже отмечали, что примеси естественных ароматических соединений легко удаляются из полимеров растворителями. Например, при выдерживании пленки полиэтилена в бензоле в течение 1 суток интенсивность люминесценции образца на $\lambda = 330$ и 380 мкм уменьшилась до 0,02 от исходного значения. После выдерживания отмытой пленки в течение 13 суток на открытом воздухе люминесценция повысилась от 0,02 до 0,5. За это же время люминесценция отмытых пленок, хранившихся в закрытых сосудах в атмосфере азота, воздуха или кислорода не изменилась. При дальнейшем

выдерживании отмытых пленок на воздухе их люминесценция возрастала и стремилась к некоторому пределу. Если для ориентировочных расчетов считать, что естественные примеси являются нафталином, фенантреном и антраценом, то концентрационный предел для нафталина и фенантрена в полиэтилене составляет величину $\sim 10^{-3}$ моль/кг, а для антрацена не более 10^{-4} моль/кг. Специальными опытами установлено, что при выдерживании тщательно отмытых пленок полиэтилена толщиной $\sim 100 \mu$ в закрытых сосудах над препаратами нафталина, фенантрена и антрацена эти ароматические соединения накапливаются в образцах. Например, концентрация нафталина в образце через 1 сутки достигает предела $\sim 10^{-1}$ моль/кг. Если эту пленку с 0,1 моль/кг нафталина выдерживать в открытой атмосфере, то через 5 час. концентрация нафталина уменьшается до предельного значения $\sim 10^{-3}$ моль/кг.

Приведенные опыты свидетельствуют о возможности проникновения ароматических соединений из атмосферы и высокой сорбционной способности полимеров по отношению к такого рода соединениям. Поскольку ароматические соединения с конденсированными ядрами обладают высокой поглощающей способностью в области солнечного спектра, естественно было рассмотреть их влияние на фотохимические превращения в полимерах. В работе исследовано влияние очистки полимеров от естественных люминесцирующих примесей и искусственного введения нафталина, фенантрена и антрацена на фотохимические превращения.

На рис. 3, а показано, что удаление более 90% примесей из полипропилена в 15 раз понижает начальную скорость образования радикалов полимера при фотолизе (сравните кривые 1 и 2), а введение в полимер 10^{-2} моль/кг нафталина увеличивает начальную скорость в 7 раз (сравните кривые 1 и 5). Характер образующихся при этом радикалов такой же, как и при фотосенсибилизации полипропилена фенантреном [6].

При фотолизе полиформальдегида (ПФА) образуются радикалы разрыва макромолекулы $\sim \text{OCH}_2$ и $\sim \text{OCH}_2\dot{\text{O}}$ [7], и предельный выход таких радикалов, как показано на рис. 3, б (прямая 1), линейно возрастает с увеличением концентрации нафталина. При построении этого графика введена поправка на радикалообразование в исходном (до введения нафталина) полимере. При фотолизе полиформальдегида радикалообразование сопровождается разрывом макромолекул. Характеристическая вязкость, как это следует из рис. 3, б, закономерно падает с ростом концентрации введенного нафталина. Фенантрен оказывает аналогичное нафталину сенсибилизирующее действие (рис. 4, а, кривые 1, 2), и характер образующихся при этом полимерных радикалов сохраняется.

Таким образом, фотохимические превращения в полимерах, не имеющих собственных поглощающих групп, особенно в условиях естественного старения, могут быть обусловлены сенсибилизирующим действием ароматических соединений с конденсированными ядрами, которые способны проникать в полимеры как в процессе технологии изготовления, так и при хранении.

Наряду с этим, в процессе переработки полимеров в изделия в большинство из них вводят добавки антиоксидантов, термостабилизаторов, пластификаторов и др. Такие добавки в основном являются ароматическими соединениями, поэтому при воздействии света они могут оказывать сенсибилизирующее действие на полимеры.

В связи с этим мы исследовали влияние на фотохимические превращения в полимерах добавок наиболее распространенных соединений. Кроме естественных ароматических примесей и наиболее важных ароматических ингибиторов радикальных процессов, мы исследовали влияние некоторых алифатических карбонилсодержащих соединений как предполагаемых инициаторов фотохимических превращений в полимерах, не имеющих собственного поглощения. Экспериментальные данные приведены на рис. 4, б и в таблице. Характерно, что ароматические соединения в основном обладают

сильным фотосенсибилизирующим действием за исключением N,N'-дифенил-n-фенилендиамина и 2-меркаптобензимидазола, в то время как карбонилсодержащие соединения не оказывают никакого фотосенсибилизирующего эффекта. В данном случае добавки вводили в полиформальдегид, не очищенный от естественных примесей.

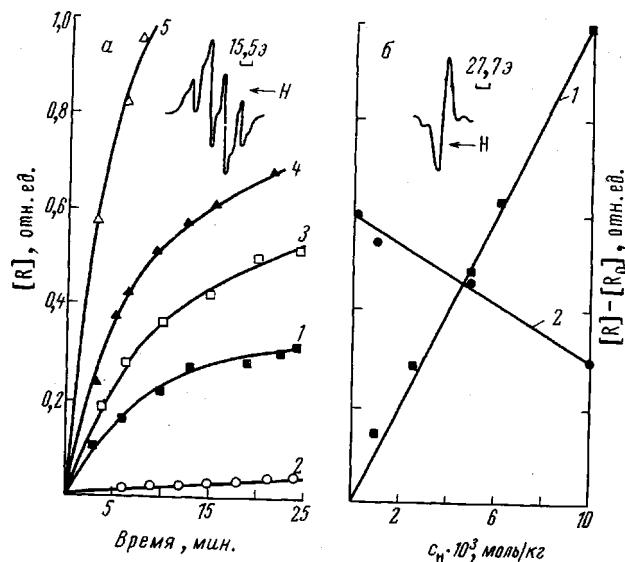


Рис. 3. Образование радикалов при фотолизе полипропилена и полиформальдегида. Полный спектр ДРШ-4000, 77° К:

a — полипропилен: 1 — исходный образец, 2 — очищен до содержания примесей не более 10%, 3—5 — добавлен нафталин 0,004, 0,005 и 0,01 моль/кг соответственно; б — полиформальдегид: зависимость предельного выхода радикалов (1) и характеристической вязкости полимера (2) при фотолизе от концентрации нафталина c_n . Вязкость измеряли после 8 час. облучения при 300° К; $[R]$ — концентрация радикалов, $[R] - [R_0]$ — предельная концентрация радикалов

Следует отметить, что явление сенсибилизированного ароматическими соединениями радикалообразования в прозрачных для используемого излучения матрицах, впервые показанное на примере сенсибилизированной ароматическими аминами фотопреакции дегидрирования спиртов при 77° К [8], в настоящее время представляет собой объект пристального внимания многих исследователей [9]. Это явление в связи с приведенными в настоящей работе экспериментальными фактами приобретает особый интерес для полимеров. Поэтому в работе был исследован механизм действия нафталина в некоторых полимерах. Известно, что нафталин способен сенсибилизировать деструкцию низкомолекулярных матриц [10]. Кроме того, в последнее время показано фотосенсибилизированное нафталином радикалообразование в полиметилметакрилате [9] и фенантреном в полипропилене [6].

Согласно данным Зигеля и сотр. [10], нафталин имеет следующее расположение электронных уровней (рис. 5). Коэффициент экстинкции $T_1 \rightarrow T_2$ поглощения для него в несколько раз выше коэффициента $S_0 \rightarrow S_1$ поглощения. Наряду с большим временем жизни триплетного состояния это создает условия для образования заметной концентрации молекул, поглотивших второй квант и перешедших на более высокие триплетные уровни. Можно предположить, что для нафталина в полимерах, так же как и для ароматических аминов в спиртах [9], переход в фотохимически активное состояние представляет собой двухквантовый процесс, протекающий через триплетное состояние.

Полученная в нашей работе близкая к квадратичной ($W \sim I^{1.7 \pm 0.1}$) зависимость начальной скорости радикалообразования в полиформальдегиде и полипропилене от интенсивности света в присутствии добавок 0,01 моль/кг нафталина подтверждает это предположение. Двухквантовая реакция, протекающая через триплетное состояние, должна зависеть от времени жизни триплета. На рис. 4, *a* показано, что фотосенсибилизирующее действие дейтеронафталина (кривая 1) сильнее, чем нафталина (кривая 2).

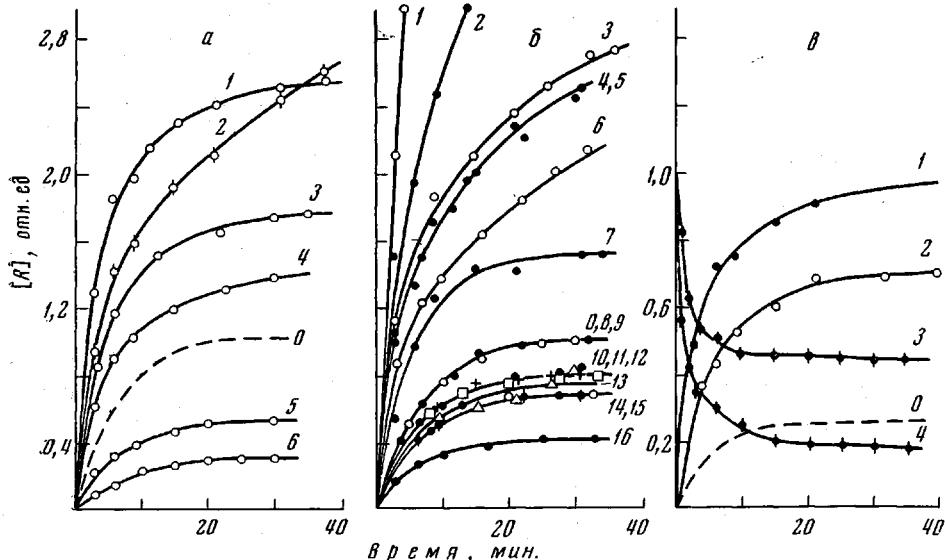


Рис. 4. Влияние различных соединений на радикалообразование при фотолизе полиформальдегида. ДРИ-1000, 77°К:

а: 0 — ПФА, содержащий естественные примеси, 1 — 0,01 моль/кг нафталин, 2 — 0,01 моль/кг фenantрен, очищенный зонной плавкой, 3 — 0,01 моль/кг фenantрен квалификации х. ч., 4—6 — 0,025, 0,05 и 0,1 моль/кг антрацена соответственно (антрацен введен в ПФА, содержащий 0,01 моль/кг нафталина); *б* — ПФА, содержащий естественные примеси, с добавками 0,05 моль/кг соединений, приведенных в таблице; *в* — радикалообразование в ПФА: 0 — очищенном от примесей, 1 — 0,01 моль/кг дейтеронафталина, 2 — 0,01 моль/кг нафталина; изменение фосфоресценции при фотолизе, 3 — нафталин, 4 — дейтеронафталин. Предельный выход радикалов в присутствии дейтеронафталина и начальные интенсивности фосфоресценции нафталина и дейтеронафталина приняты равными единице

Дейтеронафталин и нафталин спектроскопически почти не отличаются друг от друга, но времена жизни триплетов у них различные. Для дейтеронафталина в полиформальдегиде при 77°К время жизни триплета \sim в 8 раз больше, чем для нафталина.

Непосредственный интерес представляет первичный акт деструкции макромолекулы, который имеет место после двухквантового возбуждения молекулы нафталина на более высокие триплетные уровни. Зигель с сотр. [10] и некоторые другие авторы предполагают, что имеет место перенос энергии с высших триплетных уровней сенсибилизатора на уровень спиртовой матрицы с последующей декомпозицией матрицы и дезактивацией сенсибилизатора. Однако экспериментальное доказательство такого переноса сделано Алфимовым с сотр. [11], где в качестве матриц использованы толуол, эфир и ацетон. Кроме того, Алфимов с сотр. [12] показал, что при сенсибилизированном ароматическими аминами образование радикалов спирта имеет место двухквантовая фотоионизация сенсибилизатора с последующей реакцией электронов со средой. Сенсибилизированное нафталином образование радикалов в полимерах, по-видимому, также можно представить как результат переноса энергии возбуждения с высших триплетных уровней на матрицу или как двухквантовую декомпозицию сенсибилизатора с последующей реакцией продуктов с полимером.

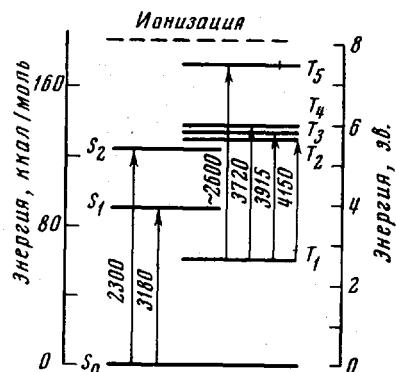
**Выход радикалов при фотолизе ПФА, содержащего разные соединения
(0,05 моль/кг, источник ДРШ-1000, 77° К, экспозиция 30 мин.)**

Образец, №	Соединение	Формула	[R]50, отн. ед.
0	Исходный полимер, очищенный от примесей	$\sim \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O} \sim$	1,00
1	4,4'-Метилен-бис-(2,6-ди-трет.бутилфенол)		7,10
2	N-Фенил-N'-изопропил-n-фенилендиамин		4,40
3	β -Нафтол		2,60
4	α -Нафтол		2,50
5	2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол)		2,50
6	Дифениламин		2,06
7	N-Фенил-N'-циклогексил-n-фенилендиамин		1,50
8	Пальмитиновая кислота		1,00
9	Мочевина		1,00
10	N,N'-Дифенил-n-фенилендиамин		0,80
11	Ундеканон-6		0,80
12	2-Дилаурилтиодипропионат		0,80
13	Пальмитиновый альдегид		0,75
14	Деканон-2		0,68
15	Циангуганидин		0,68
16	2-Мекраптобензимидазол		0,40

Эксперимент подтверждает скорее последнее предположение. При облучении полимеров в присутствии 0,01 моль/кг нафталина полным спектром ДРШ-1000 при 77° К по мере накопления полимерных радикалов наблюдалось значительное понижение интенсивности люминесценции нафталина. При этом начальная скорость уменьшения интенсивности флуоресценции, так же как и скорость накопления полимерных радикалов зависит от интенсивности света как $W \sim I^{1,7 \pm 0,1}$. Если предположить, что концен-

трация нафтилина в ходе облучения прямо пропорциональна интенсивности флуоресценции, то это свидетельствует о двухквантовой декомпозиции сенсибилизатора. Необходимо отметить, что уменьшение интенсивности люминесценции сенсибилизатора при облучении происходит несколько быстрее, чем накопление радикалов полимера; эти кривые не совсем симметричны (сравните кривые 3 и 2 на рис. 4, в). Разница в начальных скоростях и предельных выходах радикалов, сенсибилизируемых дейтерона-

Рис. 5. Схема электронных уровней нафтилина [10]. Для электронных уровней, начиная со второго (синглетных и триплетных), указано положение максимума $S_0 \rightarrow S_1$, $T_1 \rightarrow T_2$, $T_1 \rightarrow T_3$ и т. д. перехода, а не положение 0–0-перехода электронно-колебательной полосы, как для уровней S_1 и T_1 . Цифры на схеме обозначают длину волны максимума соответствующего перехода в Å. Потенциал ионизации определен по фотоионизации в газовой фазе [13]



фталином и нафтилином (кривые 1 и 2 рис. 4, в), коррелирует с изменением фосфоресценции этих сенсибилизаторов (кривые 3 и 4 рис. 4, в). Таким образом, квадратичная зависимость скорости радикалообразования и скорости исчезновения люминесценции сенсибилизатора, а также зависимость радикалообразования от времени жизни триплета сенсибилизатора подтверждают предположение о двухквантовой декомпозиции нафтилина, протекающей с участием триплетного уровня. Продукты декомпозиции нафтилина (электроны, ионы, радикалы или ион-радикалы) способны, по-видимому, реагировать с матрицей с образованием регистрируемых в спектрах ЭПР радикалов.

Сенсибилизированное нафтилином радикалообразование в полиформальдегиде и полипропилене наблюдалось в спектральной области длин волн короче ~ 300 мк. В соответствии с предложенным механизмом сенсибилизации и согласно схеме уровней на рис. 5, пороговая энергия образования полимерных радикалов на 4,1 эВ ($\lambda \sim 300$ мк) больше высоты триплетного уровня, т. е. она равна $\sim 6,7$ эВ. Следовательно, двухквантовый распад нафтилина возможен с колебательных подуровней триплетного уровня T_4 . Если предположить, что имеет место двухквантовая ионизация нафтилина, то потенциал ионизации его в твердой фазе должен быть на $\sim 1,4$ эВ меньше, чем в газообразном состоянии, где он равен 8,1 эВ [13]. Экспериментальных данных для выяснения первичных фотофизических процессов в молекуле нафтилина после поглощения второго кванта недостаточно, и этот вопрос остается пока открытым.

В отличие от нафтилина и фенантрена, сенсибилизирующих радикалообразование в полимерах, антрацен проявил заметный стабилизирующий эффект. В присутствии добавок 0,01–0,1 моль/кг антрацена уменьшалось радикалообразование как в полимерах с естественными ароматическими примесями, так и в полимерах, содержащих предварительно введенный нафтилин (рис. 4, а). По-видимому, это объясняется в первую очередь малым временем жизни триплета антрацена, которое порядка на два меньше соответствующего времени жизни для нафтилина и фенантрена [14]. Кроме того, первый синглетный возбужденный уровень антрацена $S_1^a = 74$ ккал/моль ниже соответствующих уровней нафтилина $S_1^b =$

$\Delta E = 89$ ккал/моль и фенантрена $S_{\text{eff}} = 81$ ккал/моль [14], что обеспечивает необходимое условие для миграции энергии электронного возбуждения с этих молекул на антрацен. Возможность резонансного переноса энергии возбуждения с нафталина и фенантрена на антрацен, обусловленного в первую очередь для данных концентраций индуктивно-резонансным диполь-дипольным взаимодействием, подтверждает сильное тушение люминесценции нафталина и фенантрена добавками антрацена, наблюдаемое в наших опытах. Эффективность такого переноса, по-видимому, достаточно высока, поскольку сенсибилизирующее действие химически чистого фенантрена, в котором, однако, присутствует (по спектрам поглощения и люминесценции) примесь антрацена, заметно меньше, чем для фенантрена, очищенного зонной плавкой (рис. 4, а, кривые 2 и 3).

Присутствие нафталина, фенантрена и антрацена в полимерах на первый взгляд кажется неожиданным. Следует подчеркнуть, что основная примесь в полимерах не нафталин, а какое-то из его алкилпроизводных. Наиболее полное совпадение по колебательной структуре спектров поглощения и люминесценции этой примеси наблюдалось при сравнении с 1,2-метилнафталином. В то же время, несмотря на полное совпадение колебательной структуры спектров других примесей с фенантреном и антраценом, не исключено, что они являются их производными с точно такими же спектрами. Поэтому для простоты мы называем эти примеси нафталином, фенантреном и антраценом.

Такие примеси могут попадать в полимеры с исходным сырьем при синтезе. Приведенные экспериментальные данные (универсальность спектров полимеров самого разного строения, накопление примесей только в образцах, находящихся в контакте с атмосферой) свидетельствуют, по-видимому о том, что эти примеси не могут образоваться химическим или фотохимическим путем. Они просто проникают из атмосферы, и именно это и является странным.

Как нам кажется, этому можно дать вполне удовлетворительное объяснение. Можно предположить, что такие соединения содержатся в продуктах неполного сгорания моторинов (моторное горючее), и полимеры сорбируют их из атмосферы. Михул с сотр. [15] установил, что в моторинах содержится нафталин, фенантрен и антрацен. Характерно, что в них фенантрена больше, чем антрацена, и нафталина больше, чем фенантрена, т. е. такое же соотношение, как и в полимерах.

Как уже отмечалось, в полимерах, кроме нафталина, фенантрена и антрацена, есть и другие неидентифицированные люминесцирующие примеси. В связи с этим естественно допустить, что там могут быть и нелюминесцирующие примеси.

Самым важным является, по-видимому, сильное сенсибилизирующее действие на фотохимические превращения в полимерах, оказываемое нафталином, фенантреном и др. ароматическими соединениями. Неожиданным является отсутствие заметного сенсибилизирующего действия алифатических альдегидов и кетонов. Карбонилсодержащие низкомолекулярные соединения являются наиболее исследованным в фотохимии классом. Известна их высокая реакционная способность к внутри- и межмолекулярным реакциям [16]. По сравнению с ароматическими соединениями отсутствие сколько-нибудь заметной сенсибилизирующей способности насыщенных альдегидов и кетонов, вероятно, объясняется в первую очередь низким значением $\epsilon \sim 10-20$ для первого запрещенного $n \rightarrow \pi^*$ -электронного перехода ($\lambda_{\text{max}} \sim 280$ мк) [16]. В то время как для разрешенного $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода для нафталина и фенантрена значение коэффициента экстинкции в этой спектральной области на два — три порядка выше [17]. В связи с этим не исключено, что ароматические примеси могут играть определяющую роль не только в фотохимии полимеров без собственного поглощения, но и в полимерах со слабым собственным поглощением в области солнечного спектра.

Особое внимание следует обратить на сенсибилизирующую действие ароматических антиоксидантов, поскольку в практике такие соединения вводятся в значительных количествах почти во все полимеры. Как мы показали ранее [5], в полиолефинах в присутствии таких светостабилизаторов, как оксибензофеноны и тинувины, имеет место резонансный перенос энергии с примеси нафталина на стабилизатор. Такое же действие светостабилизатор, по-видимому, может оказаться и на многие из приведенных в таблице ароматических антиоксидантов. Тогда светостабилизатор способен затормозить фотохимические превращения антиоксидантов (в результате таких фотохимических превращений, как нам кажется, и сенсибилизируется образование полимерных радикалов), тем самым продлив время его существования. Это в принципе может позволить антиоксидантуну принять участие в подавлении радикальных превращений в полимере, и в этом случае следует ожидать неаддитивного светозащитного эффекта при использовании светостабилизирующей композиции светостабилизатор — антиоксидант. Не исключено, что именно этим объясняются сравнительно часто встречающиеся факты, свидетельствующие о синергизме в подавлении фотохимических превращений при сочетании светостабилизаторов с некоторыми антиоксидантами [18].

В заключение отметим, что результаты экспериментальных данных по сенсибилизации полимерных радикалов ароматическими соединениями, полученные нами, при облучении полным спектром ДРШ-1000 при 77° К следует экстраполировать на условия естественного старения с известной осторожностью. Тем не менее результаты работы указывают на особую роль ароматических соединений (в виде естественных примесей или искусственно вводимых) в инициировании фотохимических превращений в полимерах под действием света. Исследование механизма их возбуждения и перехода в фотохимически активное состояние является центральной задачей, поскольку этим определяются пути эффективной защиты полимеров от действия света.

Выходы

1. Поглощение света в области длин волн $\lambda > 200 \text{ мкм}$ полимерами, не имеющими ненасыщенных связей в структуре макромолекулы, обусловлено в основном примесями производных нафталина, фенантрена и антрацена. Такие примеси сенсибилизируют фотохимические превращения в полимерах.

2. Введение нафталина и фенантрена заметно ускоряет фотохимические деструктивные процессы в полимерах.

3. Исследован механизм сенсибилизирующего действия нафталина в некоторых полимерах при 77° К. Переход нафталина в фотохимически активное состояние представляет собой двухквантовый процесс, протекающий через триплетное состояние сенсибилизатора.

4. Сенсибилизирующими действием обладают многие антиоксиданты производные ароматических соединений: фенолы, такие, как 2,2'-метиленбис-(4-метил-6-трет.бутилфенол), некоторые производные *n*-фенилендиамина и 1- и 2-нафтиламинов, нафтолов и др.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Partridge, J. Chem. Phys., 45, 1679, 1685, 1966.
2. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1962.
3. C. Kujirai, S. Hashiyaga, H. Furuno, N. Tegada, J. Polymer Sci., 6, A-1, 589, 1968.
4. I. Boustead, A. Charlesby, Europ. Polymer J., 3, 459, 1967.
5. А. П. Пивоваров, А. Ф. Луковников, Химия высоких энергий, 2, 220, 1968.

6. В. И. Малинская, Л. М. Байдер, Н. В. Фок, Химия высоких энергий, 3, 91, 1969.
 7. Ю. В. Гак, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., А12, 2415, 1970.
 8. В. Е. Холмогоров, Э. В. Баранов, А. Н. Теренин, Докл. АН СССР, 149, 142, 1963.
 9. Сб. Молекулярная фотоника, изд-во «Наука», 1970.
 10. S. Siegel, K. Eisenthal, J. Chem. Phys., 42, 2494, 1965.
 11. М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, В. Г. Смирнов, Докл. АН СССР, 185, 626, 1969.
 12. М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, В. Г. Смирнов, Химия высоких энергий, 2, 123, 1968.
 13. K. Watanabe, J. Chem. Phys., 26, 542, 1957.
 14. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, изд-во «Мир», 1967.
 15. К. Михул, К. Ручор, В. Поп, Ф. Р. Шварц, Г. А. Рэдулеску, Изв. АН СССР, серия физич., 23, 122, 1959.
 16. Д. Калверт, Д. Питтс, Фотохимия, изд-во «Мир», 1968.
 17. E. Clae, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer — Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1952.
 18. Англ. пат. 874333, 1961; пат. США 3107232, 1963; пат. США 3205193, 1965; Бельг. пат. 610994, 1961.
-

AROMATIC ADMIXTURES IN POLYMERS AND THEIR EFFECT ON PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATIONS

A. P. Pivovarov, Yu. V. Gak, A. F. Lukovnikov

Summary

It has been shown for some polymers which have no chromophores in the macromolecules that luminescence and photochemical transformations are due to the presence of microadmixtures of aromatic compounds, mainly naphthalene, phenanthrene and anthracene derivatives. Such admixtures penetrate into polymers from the atmosphere and can be comparatively easily removed from them. Most of antioxidants used in industry also show a sensitizing effect. The sensitizing action of naphthalene has been investigated. At 77° K the transition of naphthalene to a photochemically active state is a twoquanta process occurring via the triplet state of the sensibilizer.
