

2. Экспериментальные результаты интерпретируются в терминах конкурирующего вклада сдвиговой и объемной вязкости растворов в поглощение гиперзвуковых волн.

3. Показана принципиальная возможность исследования релаксационных свойств молекул растворителя в растворах полимеров методом, основанным на исследовании порога ВРМБ.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
3 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Schultz, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3422, 1954.
2. Ю. С. Чилингариан, Ученые записки ЕГУ, 104, 83, 1967.
3. В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, Успехи физ. н., 98, 441, 1969.
4. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 89, 821, 1953.
5. И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалова, Докл. АН СССР, 86, 829, 1953.

УДК 541.64 : 535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОХИМИЯ ПОЛИСТИРОЛА

П. И. Селиванов, А. П. Пивоваров, А. Ф. Луковников

Первичные фотофизические и фотохимические процессы являются центральными вопросами в фотохимии полимеров. Исследование этих вопросов необходимо для кинетического описания фотодеструктивных процессов и для научнообоснованного подбора эффективных светозащитных добавок.

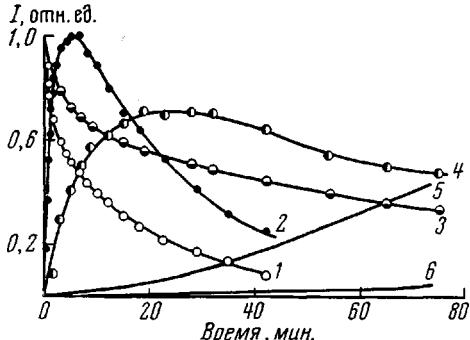


Рис. 1. Кинетика фотофизических и фотохимических превращений в полистироле.
Воздух, комнатная температура,
БУВ-30П

Люминесценция: 1, 3 — 330, 2, 4 — 460 мкм,
5, 6 — накопление карбонильных групп. Интенсивность источника света: 1, 2, 5 — 10^{16} , 3, 4,
6 — $0,2 \cdot 10^{16}$ кванты/ $\text{см}^2\text{сек}$

ресценции (рис. 1, кривая 1). Уменьшение флуоресценции полистирола происходит при облучении как на воздухе, так и в вакууме с одинаковой скоростью. Изменение температуры очень слабо влияет на скорость этого процесса, поэтому уменьшение люминесценции полистирола при облучении связано, по-видимому, с первичными фотофизическими и фотохимическими процессами возбужденных молекул.

При действии УФ-излучения на полистирол одним из первичных фотофизических процессов является люминесценция, которая непосредственно связана с первичными фотохимическими реакциями.

В настоящей работе изучали изменение люминесценции полистирола при облучении УФ-источником БУВ-30П, дающим 80%monoхроматического излучения с $\lambda = 254 \text{ мкм}$.

В работе использован блочный полистирол с молекулярным весом 290 000, очищенный по методу, приведенному в работе [1]. При облучении полистирола на расстоянии 20 мм от оси лампы БУВ-30П наблюдается необратимое уменьшение интенсивности флуоресценции.

Уменьшение люминесценции полистирола происходит и при облучении лампой ДРШ-1000, но только спектральным составом в пределах спектра собственного поглощения полистирола. Облучение светом с $\lambda > 300 \text{ мкм}$ не оказывает никакого влияния на люминесценцию полистирола.

Кинетические кривые уменьшения люминесценции полистирола при облучении (рис. 1, кривые 1, 3) имеют сложный характер.

Такой сложный характер кинетической кривой можно объяснить тем, что уменьшение люминесценции полистирола при облучении является результатом нескольких одновременно протекающих процессов.

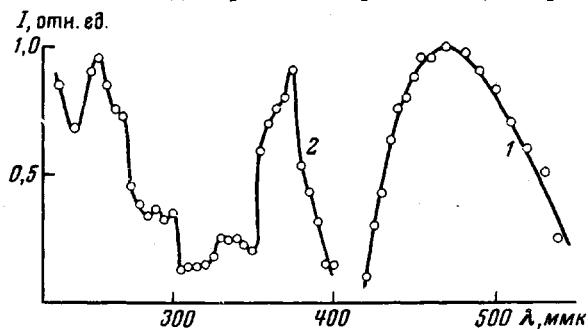


Рис. 2. Спектры люминесценции (1) и возбуждения (2) промежуточного продукта. Пленка полистирола толщиной около 10 мкм предварительно облучена светом $\lambda = 254 \text{ мкм}$, $I = 10^{16} \text{ квант}/\text{см}^2\text{сек}$ в течение 5 мин.

При облучении полистирола светом с $\lambda < 300 \text{ мкм}$ наряду с уменьшением флуоресценции появляется люминесценция в области $\lambda = 400—600 \text{ мкм}$ (рис. 2). Кинетика изменения интенсивности этой люминесценции в процессе облучения полимера приведена на рис. 1, кривые 2, 4. Видно, что она описывается кривой с максимумом, величина и положение которого зависят от интенсивности воздействующего света. Появление люминесценции в видимой области и последующая ее гибель происходит с одинаковой скоростью при облучении в вакууме и на воздухе.

Изменение люминесценции в видимой области при облучении необратимо. Так, длительное хранение облученного полистирола в темноте, а также растворение его с последующим приготовлением пленок не влияет на интенсивность достигнутой к этому времени люминесценции (как собственной, так и появившейся в видимой области).

На интенсивность люминесценции в видимой области не влияет излучение с $\lambda > 400 \text{ мкм}$. Однако при действии на предварительно облученный полистирол света с $\lambda = 300—400 \text{ мкм}$ интенсивность люминесценции в видимой области уменьшается. Начальная скорость гибели пропорциональна интенсивности света. Таким образом, люминесценция в видимой области гибнет под действием излучения с $\lambda < 400 \text{ мкм}$, что хорошо согласуется со спектром возбуждения этого свечения (рис. 2).

Появление свечения в видимой области связано, вероятно, с образованием устойчивого бескислородного высокомолекулярного промежуточного продукта. Образование радикалов было зафиксировано при облучении полистирола светом $\lambda < 300 \text{ мкм}$ при комнатной температуре в вакууме 10^{-3} мм только после накопления промежуточного продукта. Кинетика накопления этих радикалов в вакууме носит S-образный характер, и автоускорение начинается после достижения максимума на кривой накопления и расхода высокомолекулярного продукта. Спектр ЭПР этих радикалов представляет собой синглет шириной 18—20 э. Такие же радикалы были обнаружены в работах [2, 3] при 77° К . Обнаруженные в наших опытах радикалы устойчивы в вакууме при комнатной температуре, но

при напуске кислорода быстро переходят в перекисные радикалы [3], которые в темноте погибают по реакции второго порядка в течение 3—4 мин.

При облучении на воздухе при комнатной температуре (рис. 1, кривые 5, 6) происходит накопление карбонилсодержащих соединений в полистироле. Кривая накопления СО-групп носит S-образный характер. При $I = 10^{18}$ квант/см²сек в кинетике накопления СО-групп через ~ 30 мин. начинается автоускорение, а через ~ 300 мин. концентрация СО-групп достигает предела. Отсюда следует, что высокомолекулярный люминесцирующий продукт образуется в периоде индукции накопления радикалов в вакууме или СО-групп на воздухе. Можно допустить, что этот продукт является промежуточным соединением при образовании радикалов в вакууме или СО-групп на воздухе.

Таким образом, в полистироле под действием света еще до образования радикала [2, 3], приводящего в присутствии кислорода к деструктивным процессам макромолекул, происходит ряд фотофизических и фотохимических процессов. В результате этих первичных процессов собственная флуоресценция полистирола уменьшается и образуется устойчивый промежуточный продукт, люминесцирующий в видимой области. Под действием света этот продукт разрушается с образованием, как мы предполагаем, радикала (синглет 18—20 э). Следует отметить, что эта наиболее важная начальная стадия фотохимии полистирола до сих пор совершенно не была исследована.

Выводы

1. Показано, что при облучении полистирола наблюдается не обратимое уменьшение интенсивности его собственной флуоресценции. Облучение сопровождается накоплением и последующим разрушением высокомолекулярного продукта, люминесцирующего в области 400—500 мк.

2. Изменения люминесценции полистирола при облучении связаны с первичными фотофизическими и фотохимическими процессами возбужденных макромолекул и могут быть использованы для количественных исследований начальных стадий фотодеструкции.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., Б12, 580, 1970.
2. H. L. Bowning Jr., H. D. Achermann, H. W. Patton, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1433, 1966.
3. П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, В. Л. Максимов, Высокомолек. соед., 8, 1418, 1966.

УДК 541.64 : 542.952

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ РЕАКЦИИ С ЛИТИЕВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КАРБОРАНА И ФЕРРОЦЕНА

*С. Л. Сосин, А. Ф. Жигач, Б. А. Антипова,
В. Н. Сирятская, В. В. Коршак*

В ряде работ по изучению реакции поливинилхлорида (ПВХ) с литийорганическими соединениями (бутиллитий и другие) [1—3] установлено, что наряду с замещением хлора на углеводородный радикал происходит дегидрохлорирование полимера. Реакция ПВХ с литиевыми производными карборана и ферроцена до сих пор не исследована.