

**ОБ УЧАСТИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССЕ
ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛА**

Г. П. Бутягин, В. Б. Иванов, В. Я. Шляпинтох

Вскоре после того, как было доказано участие синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) в реакциях фотосенсибилизированного окисления [1, 2], была высказана гипотеза о важной роли $^1\text{O}_2$ в процессах фотоокислительного превращения полимеров [3]. При этом предполагалось, что $^1\text{O}_2$ способствует ускоренному накоплению гидроперекисей, фотолиз которых на радикалы идет с квантовым выходом, близким к единице, и таким образом инициирует окисление полимера. Так как $^1\text{O}_2$ образует гидроперекиси в реакциях с непредельными соединениями, в наибольшей степени действие $^1\text{O}_2$ должно проявляться в процессах фотоокисления каучуков и других полимеров, содержащих ненасыщенные связи. Предполагается, что $^1\text{O}_2$ может участвовать и в окислении полимеров, не содержащих двойных связей, например полиолефинов [3]. В таких полимерах продукты окисления — макромолекулярные кетоны — распадаются под действием света по механизму типа II по Норришу на олефин и более низкомолекулярный кетон. Благодаря малому расстоянию между этими продуктами, $^1\text{O}_2$, образующийся при взаимодействии кислорода с триплетно-возбужденным кетоном, имеет повышенную вероятность прореагировать с олефином. Непредельные соединения могут образовываться также в результате реакции отщепления боковых групп и в реакциях термо- и фотораспада свободных радикалов, а $^1\text{O}_2$ может образовываться в процессах тушения кислородом возбужденных состояний ароматических соединений, которые обычно содержатся в полимерах в виде примесей или ароматических групп, входящих в состав макромолекул. Эти процессы образования непредельных соединений и $^1\text{O}_2$ повышают вероятность участия $^1\text{O}_2$ в процессах фотоокисления полимеров.

Изучению роли $^1\text{O}_2$ в процессах фотоокисления полимеров посвящено большое число работ [4–14]. По-видимому, наиболее прямой путь выяснения роли $^1\text{O}_2$ в фотоокислении полимеров, не содержащих ненасыщенные связи, — это исследование влияния $^1\text{O}_2$ непосредственно в ходе фотопреакции, так как он не окисляет исходные полимеры такого типа [14]. В соответствии с этим в ряде работ делается попытка установить корреляцию между эффективностью тушителей $^1\text{O}_2$ и их светостабилизирующими действиями [7, 9–11]. Однако этим методом трудно решить вопрос о роли синглетного кислорода, так как светостабилизаторы могут одновременно действовать по нескольким механизмам. На количественном уровне механизм действия светостабилизаторов не установлен. Поэтому остается неизвестным, какая доля наблюдаемого суммарного эффекта светостабилизации связана с тушением $^1\text{O}_2$.

В данной работе предложена новая методика исследования роли $^1\text{O}_2$ в процессах фотоокисления полимеров. В соответствии с этой методикой в исследуемый полимер вводят краситель — фотосенсибилизатор, являющийся источником синглетного кислорода. Для облучения образцов используют два источника света — длинноволновый, свет которого поглощает только краситель, и коротковолновый, свет которого поглощает и краситель и полимер. В опытах сравнивают скорости окисления под действием коротковолнового света w_1 и обоих источников w_2 . Критерием участия $^1\text{O}_2$ в фотоокислении является условие $w_2/w_1 > 1$ при $w_2'/w_1' \approx 1$, где w_1' и w_2' — скорости образования $^1\text{O}_2$ под действием коротковолнового и длинноволнового света соответственно. Иными словами, при одновременном действии коротковолнового и длинноволнового света последний должен заметно увеличивать скорость фотоокисления полимера при сопоставимых значениях w_1' и w_2' . Облучение образцов светом одного или двух источников позволяет

ет исключить из рассмотрения возможное стабилизирующее действие красителя или его сенсибилизирующе действие, не связанное с образованием ${}^1\text{O}_2$.

В качестве объекта исследования в настоящей работе был выбран полистирол (ПС), в процессе фотоокисления которого предполагалось участие синглетного кислорода [8, 9].

Использовали блочный ПС производства Кусковского химического завода с М=300 000; краситель – Розовый Бенгальский (РБ) фирмы «Veb Laborchemie Apolda» и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин (ТМОП), полученный по методике, описанной в [15]. Для приготовления пленок толщиной около 20 мкм 10%-ный раствор ПС в метилэтилкетоне (МЭК) наносили на стекло, 30 мин. выдерживали в сосуде объемом 2 л, затем выдерживали 1 час на воздухе, после чего пленку отслаивали водой и высушивали при комнатной температуре в течение 1 суток. Для удаления из пленки остатков МЭК образцы дополнительно выдерживали в вакууме (10^{-2} тор) при 80° в течение 8 час. Необходимые добавки вводили в раствор полимера перед приготовлением пленок. Образцы облучали ртутными лампами высокого давления ДРШ-500 и ДРШ-1000. С помощью светофильтров УФС-1 и БС-4 выделяли коротковолновый свет в области 280–400 нм. Из излучения второй лампы выделяли свет с $\lambda > 500$ нм, поглощаемый только красителем с помощью светофильтра ЖС-17. ИК-излучение ламп поглощали водяным фильтром (слой воды 5 см).

Скорость фотоокисления ПС определяли спектрофотометрически по увеличению поглощения в области 1720 см⁻¹, связанному с накоплением карбонильных групп. Для определения скорости образования ${}^1\text{O}_2$ использовали обнаруженную недавно реакцию фотосенсибилизированного окисления вторичных и третичных аминов, приводящую к образованию нитроксильных радикалов [16]. В качестве акцептора ${}^1\text{O}_2$ был взят ТМОП, реагирующий с ${}^1\text{O}_2$ с образованием стабильного радикала – 2,2,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксида. ТМОП не поглощает свет с $\lambda > 260$ нм и не влияет на фотоокисление ПС. Предварительные опыты показали, что 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксид достаточно медленно расходуется при облучении пленок ПС светом одного и двух источников, поэтому скорость накопления радикала практически совпадает со скоростью его образования и характеризует скорость образования ${}^1\text{O}_2$ в полимере.

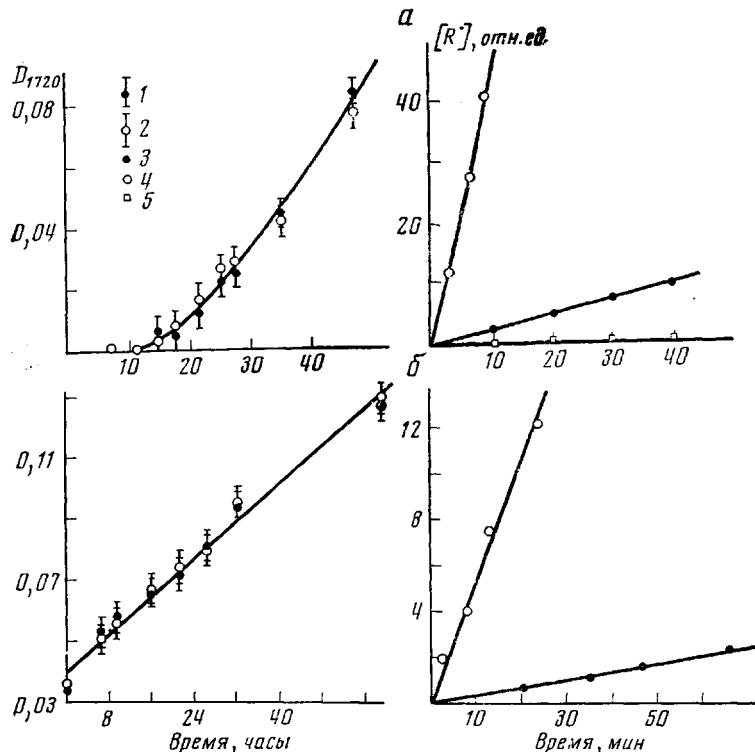
Спектры поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали на спектрофотометре «Specord UV-VIS», в ИК-области – на спектрофотометрах ИКС-22 и UR-20; спектры ЭПР – на радиоспектрометре ЭПР-2 ИХФ АН СССР.

На рисунке, а приведены кинетические кривые фотоокисления двух одинаковых пленок ПС, содержащих РБ в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и кинетические кривые накопления стабильных радикалов при облучении аналогичных образцов, содержащих кроме РБ ТМОП в концентрации 0,12 моль/л. Один образец облучали только светом с $280 < \lambda < 400$ нм, другой – этим же светом и дополнительно светом с $\lambda > 500$ нм второй лампой. Свет длинноволнового источника падал на образец с противоположной стороны. Так как оптическая плотность образцов в УФ- и видимой областях меньше 0,3, падающий свет практически равномерно поглощается в объеме образца.

Как следует из полученных результатов, кинетические кривые фотоокисления образцов при облучении светом только коротковолнового источника и при одновременном облучении светом двух источников в пределах ошибки эксперимента совпадают, несмотря на то, что начальные скорости образования ${}^1\text{O}_2$ различаются в 15 раз. При облучении образцов в этих условиях РБ расходуется в течение периода индукции (через 7 час. на 50–70%), поэтому из полученных данных можно сделать вывод лишь о том, что ${}^1\text{O}_2$ не принимает заметного участия в начальной стадии процесса фотоокисления ПС.

Во введении было отмечено, что влияние ${}^1\text{O}_2$ должно быть сильнее при фотоокислении не исходного, а уже окисленного полимера. Для выяснения роли ${}^1\text{O}_2$ в развитом процессе фотоокисления ПС были проведены опыты с пленками, приготовленными из ПС, предварительно фотохимически окисленного при облучении светом лампы ДБ-60 в течение 4 час. Интенсивность света с $\lambda = 253,7$ нм составляла $2 \cdot 10^{15}$ квант/сек·см². Пленки ПС после облучения растворяли в МЭК, фильтрованием отделяли гель-фракцию и из раствора по обычной методике готовили пленки, содержащие РБ, а также РБ и ТМОП.

На рисунке, б приведены кинетические кривые накопления карбонильных соединений при облучении двух одинаковых пленок ПС, содержащих $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л РБ и около $5 \cdot 10^{-2}$ С=О-групп, и кинетические кривые на-
копления стабильных радикалов при облучении аналогичных двух пленок
ПС, содержащих кроме РБ 0,12 моль/л ТМОП. Облучение, как и в случае-



a – Кинетические кривые фотоокисления ПС (1, 2) и образования нитроксильных радикалов (3, 4) при облучении пленок светом с $280 < \lambda < 400$ нм (1, 3) и при одновременном облучении светом с $280 < \lambda < 400$ нм и $\lambda > 500$ нм (2, 4); 5 – изменение концентрации нитроксильных радикалов при облучении ПС без РБ светом с $280 < \lambda < 400$ нм; *б* – то же, предварительно окисленного ПС

неокисленного ПС, проводили светом только коротковолнового или коротко-
волнового и длинноволнового источников. Видно, что кинетические кривые
фотоокисления ПС при облучении светом одного и двух источников также-
практически совпадают. Начальные скорости накопления нитроксильных
радикалов в этих условиях различаются в 16 раз. Соотношение скоростей
образования $^{\bullet}\text{O}_2$ при облучении пленок светом коротковолнового источника
и при одновременном облучении светом двух источников, по-видимому,
еще выше, так как в окисляющемся полимере стабильные радикалы могут
образовываться не только при взаимодействии с ТМОП синглетного кисло-
рода, но и перекисных радикалов [17].

Таким образом, синглетный кислород не играет заметной роли в про-
цессе фотоокисления ПС.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
23 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Foote, S. Wexler, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3880, 1964.
2. E. J. Corey, W. C. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3881, 1964.
3. A. M. Trozzolo, F. H. Winslow, Macromolecules, 1, 98, 1968.
4. M. L. Kaplan, P. G. Kelleher, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3163, 1970.
5. M. L. Kaplan, P. G. Kelleher, J. Polymer Sci., B9, 565, 1971.
6. M. L. Kaplan, P. G. Kelleher, Rubber Chem. and Technol., 45, 423, 1972.

7. D. J. Carlson, D. M. Wiles, *J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed.*, **11**, 759, 1973.
8. G. A. George, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 419, 1974.
9. J. F. Rabek, B. Ranby, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **12**, 273, 1974.
10. J. F. Rabek, B. Ranby, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **12**, 295, 1974.
11. J. P. Guillory, R. S. Becker, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **12**, 993, 1974.
12. D. J. Carlson, D. M. Wiles, *Rubber Chem. and Technol.*, **47**, 991, 1974.
13. A. K. Breck, C. L. Taylor, K. E. Russell, J. K. S. Wan, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **12**, 1505, 1974.
14. J. R. MacCallum, C. T. Rankin, *Makromolek. Chem.*, **175**, 2477, 1974.
15. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970, стр. 190.
16. В. Б. Иванов, В. Я. Шляпнитог, А. Б. Шапиро, О. М. Хвостач, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1916.
17. В. Я. Шляпнитог, Е. В. Быстрицкая, А. Б. Шапиро, Л. Н. Смирнов, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1915.

УДК 541.64:539.2:536.7

ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ГРАНИЦЫ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА

**М. М. Иовлева, С. П. Папков, Л. П. Милькова,
В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев**

Принципиальные особенности фазовых диаграмм полимерных систем, характеризующихся переходом в жидкокристаллическое (ЖК) состояние, были теоретически рассмотрены Флори [1]. Согласно этому рассмотрению, основная особенность выражается в том, что фазовые диаграммы в координатах состав — температура (или состав — параметр взаимодействия полимера с растворителем) имеют область, в которой сосуществуют две фазы — изотропная и анизотропная (жидкокристаллическая). Отношение состава анизотропной фазы к изотропной должно приближаться в предельных случаях к 1,56. С изменением температуры, например при ее понижении, двухфазная область может расширяться. При этом возможно превращение одной ЖК-модификации в другую. Экспериментальные данные, подтверждающие теоретическое рассмотрение, в частности о соотношении составов изотропной и анизотропной фаз, были впервые получены для поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) в работе [2]. Более полные данные относительно фазовой диаграммы ПБГ — растворитель приводятся Миллером [3].

В последние годы получены волокнообразующие полiamиды ароматического строения, в том числе поли-*n*-бензамид (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА), которые, как и ПБГ, способны в растворе переходить в ЖК-состояние [4]. Обнаруженное существенное влияние ЖК-структурь растворов на свойства волокон [4] обусловливает особый интерес к вопросу о температурно-концентрационных границах ЖК-состояния упомянутых систем. Некоторые сведения по этому вопросу содержатся в [5]. Специально предпринятые нами эксперименты по выяснению характера фазовой диаграммы ПБА — растворитель позволили получить данные о температурно-концентрационной границе появления ЖК-фазы в изотропном растворе, а также о концентрациях, при которых может происходить переход в кристаллическое состояние при обычных температурах за время, соизмеримое с условиями опыта [6]. Однако в этих экспериментах осталась невыясненной граница, отвечающая полному исчезновению изотропной фазы.

В настоящем сообщении приведены данные, позволяющие охарактеризовать фазовую диаграмму ПБА — растворитель в отношении области сосуществования изотропной и анизотропной фаз.

При длительном (не менее 2–3 недель) хранении некоторых растворов ПБА было замечено, что они разделяются на два слоя: верхний прозрачный и нижний, представляющий собой мутную, слегка опалесцирующую жидкость. Такое явление наблюдалось только для растворов, концентрация