

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1978

УДК 541(64+14)

УСТОЙЧИВОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИКАРБОНАТОВ К ДЕЙСТВИЮ СВЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

*Найденова Г. П., Гладышев В. М., Павлов Н. Н.,
Смирнова О. В., Закс Ю. Б.*

Исследовано влияние моно- и полихроматического излучения в УФ- и видимой области на свойства пленок различной толщины (10, 20 и 30 мкм), полученных из раствора поликарбонатов на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, 5,5-ди-(4-оксифенил)-4,7-метаногексагидроиндана и 5,5-ди-(4-окси-3-метилфенил)-4,7-метаногексагидроиндана. Показано, что в облученных пленках по зависимости величины сигнала ЭПР от длины волны падающего монохроматического света могут быть установлены спектры активации фотохимических превращений этих полимеров. Установлено, что после облучения полихроматическим светом наибольшее ухудшение оптических и физико-механических свойств у 5,5-ди-(4-окси-3-метилфенил)-4,7-метаногексагидроиндана, затем у 5,5-ди-(4-оксифенил)-4,7-метаногексагидроиндана и наименьшее – у 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана.

Поликарбонат на основе бисфенола А отличается достаточно высокой прозрачностью в видимой области спектра, что создает благоприятные возможности для изготовления из него различных прозрачных изделий, которые по условиям эксплуатации могут подвергаться длительному действию световой радиации от естественного и искусственных источников. Синтезированные в последнее время [1–3] модифицированные норборнановыми циклами поликарбонаты обладают также высокой прозрачностью, однако сведения об устойчивости этих полимеров к действию светового излучения и особенно УФ-составляющей отсутствуют. В связи с этим представляло интерес выяснить устойчивость этих материалов при облучении монохроматичным и полихроматичным светом от искусственных источников.

Для оценки светостабильности, а также подбора светостабилизаторов и т. п., необходимо знание так называемого спектра активации полимера [4], т. е. области длин волн падающего светового излучения, вызывающих наибольшие изменения в спектрах поглощения, флюoresценции и пр.

Область спектра активации выявляется обычно при исследовании зависимости изменения какого-либо показателя, отражающего степень фотодеструкции, как функции длины волны падающего излучения. В настоящей работе сделана попытка выявления области спектра активации некоторых модифицированных поликарбонатов по количеству накапливающихся в процессе фотолиза долгоживущих свободных радикалов.

Исследование проводили на пленках трех типов поликарбонатов: на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана (ПК-1); 5,5-ди-(4-оксифенил)-4,7-метаногексагидроиндана (ПК-2) и 5,5-ди-(4-окси-3-метилфенил)-4,7-метаногексагидроиндана (ПК-3).

Полимеры ПК-2 и ПК-3 были синтезированы по методике, описанной в [2, 3], ПК-1 – промышленный поликарбонат марки «дифлон».

Пленки ПК-1, ПК-2 и ПК-3 толщиной 10, 20 и 30 мкм получали поливом из растворов названных полимеров в метиленхлориде. В качестве источника монохроматического излучения использовали зеркальный монохроматор ЭМР-3 с кварцевой призмой

в комплекте с ртутно-кварцевой лампой ДРШ-250. Дисперсия монохроматора с кварцевой призмой при $\lambda=271 \text{ нм}$ равна $2,9 \text{ нм}/\text{мм}$.

Интенсивность полихроматичного УФ-излучения во всех экспериментах поддерживали постоянной. В экспериментах с монохроматическим УФ-излучением интенсивность света различных длин волн колебалась в пределах одного порядка, что практически не сказывалось на величинах наблюдаемых эффектов. В дополнительном эксперименте было показано, что зависимость регистрируемого эффекта от интенсивности падающего света становится заметной при интенсивностях, значительно больших использованных в настоящей работе и превосходящих реально встречающиеся в практике применения полимера. Интенсивность УФ-излучения измеряли с помощью ферриоксалатного актинометра [5].

Концентрацию свободных радикалов определяли на радиоспектрометре ЭПА-2М сравнением со стандартным эталоном дифенилпикрилгидразила; чувствительность прибора — не хуже 10^{13} спин . Спектры поглощения в УФ- и видимой области снимали на спектрофотометре СФ-4А. Физико-механические свойства пленок ПК определяли на разрывной машине типа «Поляни».

Известно, что при облучении поликарбоната УФ-светом [6] в нем возникают свободные радикалы. Считая, что по концентрации долгоживущих свободных радикалов можно, хотя бы качественно, судить об изменениях, происходящих в полимере после их облучения УФ-светом как монохроматичным, так и полихроматичным, нами был использован метод ЭПР-анализа пленок ПК. Одновременно оценивали изменение пропускания этих пленок в коротковолновой и видимой части спектра и изменение их физико-механических свойств.

Образцы ПК-1, ПК-2 и ПК-3 облучали монохроматичным светом в диапазоне от 240 до 600 нм. Долгоживущие, при комнатной температуре более 2–3 суток, радикалы, спектр ЭПР которых имеет форму синглета шириной $\Delta H = -4\text{--}6 \text{ Гц}$, удается регистрировать только в образцах, облученных светом в диапазоне длин волн 240–360 нм. На рис. 1 представлена концентрация свободных радикалов, возникающих при облучении пленок ПК-1, ПК-2 и ПК-3 толщиной 10 мкм монохроматичным светом, в зависимости от длины падающего света. Доза световой радиации, получаемая образцами на каждой длине волны, равнялась 0,48 ккал/см².

Как видно из этого рисунка, для ПК-1 по мере увеличения жесткости излучения, начиная с 360 нм, концентрация свободных радикалов возрастает, достигая максимума при 280–300 нм. Полученная зависимость практически совпадает со спектром активации ПК-1, наблюдавшимся ранее при исследовании кинетики накопления продуктов фотолиза в процессе облучения ПК-1 монохроматичным светом в области 230–600 нм [7]: максимальное количество образовавшихся продуктов фотохимических превращений наблюдалось после облучения полимера светом с длиной волны 280–290 нм. Так как область длин волн УФ-света, вызывающего максимальное накопление свободных радикалов, совпадает с максимумом в спектрах поглощения, приписываемым обычно феноксигруппам, можно думать, что в основном накопление радикальных продуктов идет за счет разрыва сложноэфирной группировки. Исходя из идентичности этой части молекулы у всех трех исследуемых полимеров, можно предположить, что и механизм образования радикалов у них должен осуществляться одинаковым образом. Однако, как видно из рис. 1, в случае ПК-2 и ПК-3 наблюдается рост концентрации свободных радикалов с увеличением жесткости

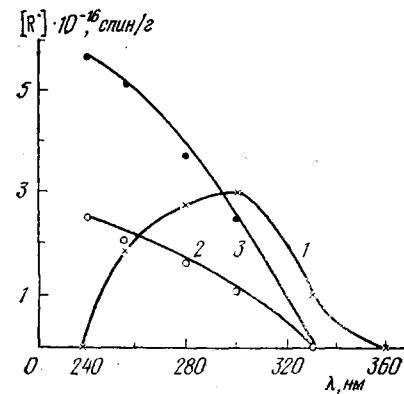


Рис. 1. Влияние длины волны монохроматического излучения на концентрацию свободных радикалов при постоянной дозе облучения. Здесь и на рис. 2–4: 1 – ПК-1, 2 – ПК-2, 3 – ПК-3

излучения. Значительное повышение концентрации свободных радикалов в области УФ-излучения при длинах волн меньше 270 нм показывает, что их появление не может быть следствием разрыва только сложноэфирной группировки у ПК-2 и ПК-3.

В таблице приведены результаты определения концентрации свободных радикалов в исследуемых пленках после облучения их полихроматическим светом (ксеноная лампа ДКСТВ-6000, интенсивность суммарного УФ-излучения $0,15 \pm 0,02 \text{ кал}/\text{см}^2\text{мин}$; суммарная интенсивность излучения, измеренная пиранометром Янишевского — $2,5 \text{ кал}/\text{см}^2\text{мин}$.

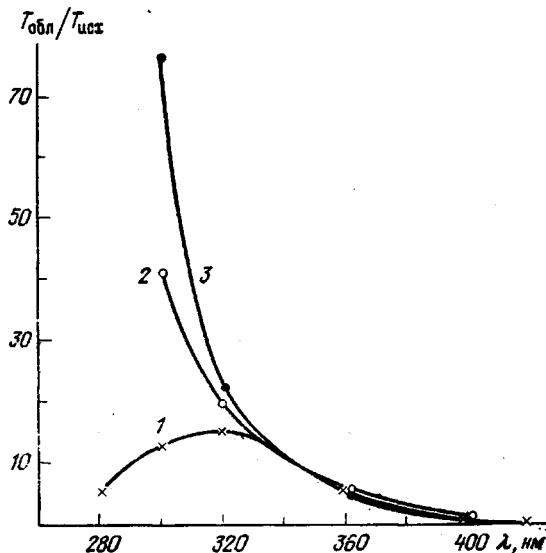


Рис. 2. Зависимость изменения относительной величины пропускания в УФ-спектре от длины волны после облучения полихроматическим светом ксеноновой лампы

Приведенные результаты находятся в удовлетворительном соответствии с рассмотренными выше данными, полученными при облучении монохроматическим светом. Из таблицы видно, что с увеличением толщины пленки концентрация свободных радикалов падает, что можно отнести за счет ослабления интенсивности светового потока при прохождении через более толстый слой.

Появление свободных радикалов в исследованных полимерах и зависимость их концентрации при равной дозе облучения от длины волны падающего света (рис. 1) позволяют предполагать, что с помощью метода ЭПР возможно определение спектра активации поликарбонатов.

Зависимость концентрации свободных радикалов ($R \cdot 10^{16} \text{ един./с}$) от суммарной дозы облучения у пленок разных толщин

Пленка	Суммарная доза облучения, $\text{ккал}/\text{см}^2$								
	0,8			2,2			5,5		
	толщина пленки, мкм								
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
ПК-1	0,95	0,90	0,60	1,46	1,37	0,97	1,73	1,24	0,9
ПК-2	2,51	1,72	1,09	2,84	2,34	1,52	2,72	2,30	1,63
ПК-3	5,27	3,25	2,55	7,54	4,08	3,66	7,45	4,07	3,27

В исходном состоянии спектры пропускания пленок всех трех исследуемых ПК (толщиной 10 мкм) практически совпадают: начиная пропускать свет от $\lambda=280-290$ нм, они резко увеличивают светопропускание вплоть до $\lambda=360$ нм, и далее они пропускают около 90% падающего излучения вплоть до $\lambda=800-900$ нм.

Однако после облучения нефильтрованным полихроматическим светом ксеноновой лампы оказывается, что их оптические свойства меняются по-разному. Основные изменения происходят в УФ-части спектра всех трех ПК; в видимой же области процент пропускания практически не меняется в пределах изученных нами суммарных доз облучения — до 6 ккал/см². На рис. 2 представлена зависимость изменения величины $T_{\text{обл}}/T_{\text{исх}}$ (где $T_{\text{обл}}$ — величина пропускания облученных образцов, $T_{\text{исх}}$ — исходных) от длины

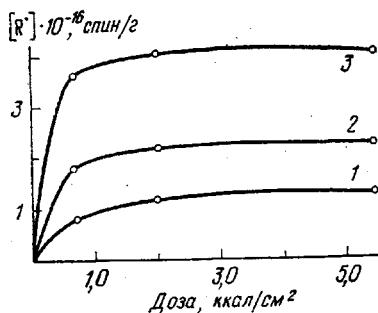


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость концентрации свободных радикалов от суммарной дозы облучения полихроматичным светом

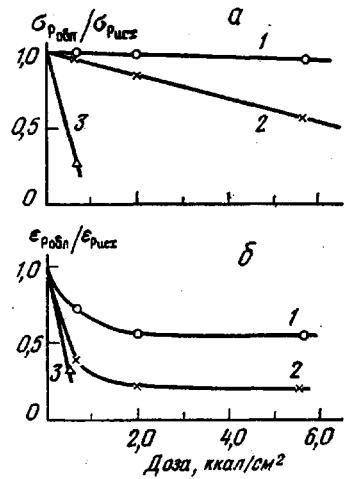


Рис. 4

Рис. 4. Влияние суммарной дозы облучения полихроматичным светом на изменение разрушающего напряжения при растяжении σ_p (а) и относительного удлинения при разрыве ϵ_p (б)

волны после облучения ксеноновой лампой при суммарной дозе облучения 2,0 ккал/см². При этой дозе облучения наблюдаются наибольшие изменения, которые при дальнейшем увеличении дозы практически остаются на том же уровне. Как видно из рис. 2, УФ-спектр ПК-1 меняется менее значительно, чем у ПК-2, и еще менее, чем у ПК-3. Основные изменения у ПК-1 наблюдаются в области 320 нм, где поглощает первый продукт фотодеструкции — полимерный фенилсалцилат, и в области 360 нм — максимум поглощения другого продукта фотодеструкции — полимерного 2,2'-диоксибензофенона [7]. У ПК-2 и ПК-3, по-видимому, помимо образования названных продуктов фотодеструкции наибольшие изменения связаны с накоплением неидентифицированных продуктов, поглащающих при $\lambda=300$ нм, которых у ПК-1 образуется значительно меньше.

На рис. 3 представлена зависимость концентрации свободных радикалов, возникающих при облучении ксеноновой лампой, от суммарной дозы облучения. Как видно из рисунка, основное образование свободных радикалов наблюдается до достижения дозы 2 ккал/см² для всех трех ПК, а далее величина их концентрации становится стационарной; начиная с этой же дозы, наблюдается, как сказано выше, стабилизация их оптических свойств.

Представленные на рис. 4 результаты изменения разрушающего напряжения при растяжении σ_p и относительного удлинения при разрыве

пленок ПК после облучения их нефильтрованным полихроматическим светом ксеноновой лампы указывают на различную устойчивость этих ПК к действию света. Основные изменения физико-механических свойств, в особенности по относительному удлинению при разрыве, происходят в период до достижения суммарной дозы 2 ккал/см². Сопоставляя это со сказанным выше, по-видимому, есть основания считать, что образование продуктов фотодеструкции, приводящих к изменению оптических и физико-механических свойств ПК, непосредственно связано с радикальными разрывами связей.

Как видно из сопоставления приведенных рисунков, наименее устойчивым к действию света и по стабильности сохранения оптических (рис. 2) и физико-механических (рис. 4) свойств является ПК-3, для которого достигается в процессе облучения наибольшая величина стационарной концентрации свободных радикалов (рис. 3). Наиболее устойчивым по тем же параметрам является ПК-1 (наименьшая концентрация свободных радикалов при тех же условиях). По-видимому, можно полагать, что стационарная концентрация свободных радикалов может служить первой приближенной оценкой светостабильности поликарбонатов разного химического строения.

Следует заметить, что различия в светостойкости исследуемых полимеров могут быть связаны не только с химическим строением молекулы, но и со степенью упорядоченности структуры этих полимеров. Рентгеноструктурные исследования показали, что ПК-1 имеет более упорядоченную структуру, чем ПК-2 и ПК-3, что находится в хорошем соответствии с результатами определения плотности (ПК-1 — 1,195, ПК-2 — 1,185 и ПК-3 — 1,161 г/см³). Температуры стеклования исследованных полимеров по данным термомеханического анализа повышаются в ряду ПК-1 > ПК-2 > ПК-3, что может указывать на снижение сегментальной подвижности, определяющей возможность перестройки структуры. Интенсивность молекулярных движений влияет на специфику реакций в твердой полимерной матрице [8]. Исходя из этого, можно допустить, что фиксируемое методом ЭПР повышение стационарной концентрации свободных радикалов в ряду ПК-1 < ПК-2 < ПК-3, при прочих равных условиях, можно отнести за счет затрудненности их рекомбинации, связанной со снижением сегментальной подвижности.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
18 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Гладышев, О. В. Смирнова, С. И. Максимов, Тезисы докладов Республиканской научной конференции по химии и физике полимеров, Нальчик, КБГУ, 1973.
2. В. М. Гладышев, О. В. Смирнова, В. В. Коршак, С. И. Максимов, Труды МХТИ им. Менделеева, 1974, вып. 80, стр. 92.
3. В. М. Гладышев, О. В. Смирнова, В. В. Коршак, С. И. Максимов, Тезисы докладов Республиканской научной конференции по химии и физике полимеров, Нальчик, КБГУ, 1975.
4. B. C. Hirt, N. Z. Searle, J. Appl. Polymer Sci., 11, 61, 1967.
5. Дж. Калверт, Дж. Питс, Фотохимия, «Мир», 1968, стр. 624.
6. Н. Н. Павлов, Т. Д. Кострюкова, В. Н. Котрелев, Ю. Б. Заке, Г. П. Найденова, Пласт. массы, 1976, № 4, 54.
7. A. Mullen, N. Z. Searle, J. Appl. Polymer Sci., 14, 765, 1970.
8. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А17, 2122, 1975.

THE STABILITY OF MODIFIED POLYCARBONATES SUBJECTED
TO LIGHT

*Naidenova G. P., Gladyshev V. M., Pavlov N. N., Smirnova O. V.,
Zax Yu. B.*

S u m m a r y

The effect has been studied of mono and polychromatic radiation in the UV and visible regions on the properties of the films of different thickness (10, 20 and 30 μ m) obtained from the solution of polycarbonates based on 2,2-di-(4-oxyphenyl)propane; 5,5-di-(4-oxyphenyl)-4,7-methanohexahydroindane and 5,5-di-(4-oxy-3-methylphenyl)-4,7-methanohexahydroindane. It is shown that the activation spectra of the photochemical transformations of these polymers can be found in the films irradiated using the relationship between the EPR signal value and the incident monochromatic light wavelength. It has been found that after irradiation by polychromatic light the deterioration of the optical and physico-mechanical properties is the most of 5,5-di-(4-oxy-3-methylphenyl)-4,7-methanohexahydroindane, then of 5,5-di-(4-oxyphenyl)-4,7-methanohexahydroindane and the least of 2,2-di-(4-oxyphenyl)propane.