

УДК 541.64 : 542.943

О ПРИЧИНАХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ОКРАСКИ В ПОЛИКАРБОНАТЕ ПРИ ЕГО ОКИСЛЕНИИ

Горелов Е. П., Миллер В. Б.

На основании анализа электронных и колебательных спектров, а также спектров ЭПР сделан вывод о том, что основной причиной поглощения окисленного поликарбоната (ПК) в видимой области является образование полисопряженных систем (ПСС). Наблюдается прямо пропорциональная зависимость между поглощением в видимой области и количеством параметрических центров в окисляющемся полимере. Исследование ИК-спектров окисленного ПК показало, что в полимере в результате окисления образуются двойные связи, карбонильные группы, сопряженные с бензольным кольцом, происходит рост фона в области 800–1600 см^{-1} . Изменения ИК-спектров в области деформационных колебаний связей С–Н метильной группы позволяют предположить, что разрушение изопропиленовой группы ПК происходит с участием обеих метильных групп.

Известно [1–3], что окисление поликарбоната (ПК) сопровождается образованием окрашенных продуктов, в результате чего заметно понижается светопропускание полимера в видимой и ближней УФ-области. Однако до настоящего времени не ясно, какие продукты ответственны за окраску окисленного ПК. В указанных работах предполагается образование хино-метидных структур типа $\text{C}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$. Однако в работах [4, 5] показано, что при высоких температурах (200–400°) окисление и пиролиз полимеров сопровождаются накоплением интенсивно окрашенных полисопряженных систем (ПСС).

Цель настоящей работы – выяснение причин появления ПК, изучение некоторых спектроскопических особенностей продуктов, обусловливающих появление полимера, а также химических превращений, протекающих в ПК при его окислении.

ИК-спектры окисленных образцов регистрировали на спектрофотометре UR-20; УФ-спектры – на спектрофотометре Specord UV-Vis; спектры ЭПР – на приборе типа РА-100. При температурах ниже 300° полимер окисляли в запаянных плоскодонных ампулах, выше 300° ПК перед окислением наносили на подложку (MgF_2 – для ИК-спектров, оптический кварц – для УФ-спектров).

Окисление ПК при 280° в течение нескольких часов приводит к появлению довольно интенсивной окраски, заметного же изменения ИК-спектров полимера не происходит. Исключение составляет область валентных колебаний гидроксильных групп 3300–3600 см^{-1} : в этой области наблюдается рост интенсивности полосы поглощения 3550 см^{-1} , обусловленной колебаниями связи О–Н концевых фенольных групп, уширение этой полосы и смещение максимума. Увеличение интенсивности полосы поглощения 3550 см^{-1} в ИК-спектрах окисленного полимера сопровождается появлением максимума 35 000 см^{-1} в УФ-спектрах (рис. 1). Интенсивность последней возрастает с уменьшением молекулярной массы полимера (рис. 1), следовательно, ее можно отнести к концевым фенольным группам. Как видно из рисунка, в УФ-спектре окисленного ПК увеличи-

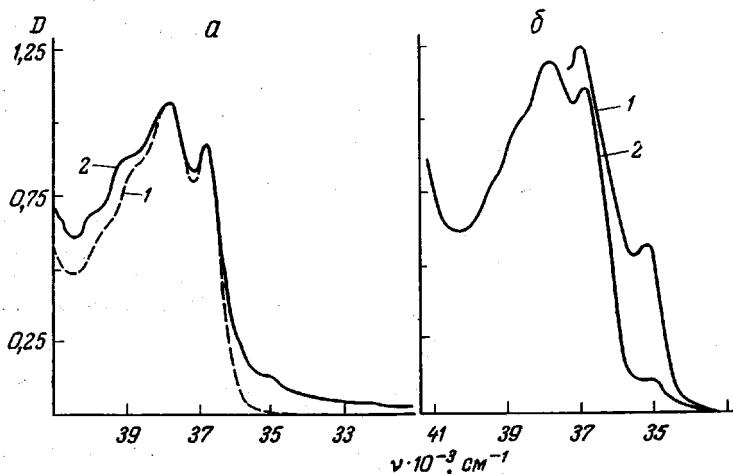


Рис. 1. УФ-спектры:

а — растворов исходного (1) и окисленного ПК (2); *б* — неокисленного ПК с $M=2000$ (1) и $18\ 000$ (2). Растворитель — CH_2Cl_2 , концентрация $0,025\%$

вается относительная интенсивность полос поглощения при $\nu=40\ 000$ и $39\ 000\ \text{см}^{-1}$. Причиной таких преобразований в спектре окисленного полимера может быть изменение характера замещения в бензольном кольце макромолекулы. При увеличении глубины превращения отдельных полос в УФ-спектре окисленного ПК не наблюдается (рис. 2). Электронные спектры представляют собой плавные кривые, спадающие в сторону низкочастотной области. При этом окисление ПК сопровождается падением интенсивности всех характеристических полос поглощения в ИК-спектре полимера, что свидетельствует о разрушении основных групп мономерного звена ПК. Наблюдаются появление новых полос $960, 1060, 1690, 1740, 1815, 3350\ \text{см}^{-1}$ и увеличение фона в области $900-1600\ \text{см}^{-1}$. Отнесение указанных полос (кроме полосы $1815\ \text{см}^{-1}$), проведенное химическими методами, а также методом сопоставления электронных и колебательных спектров, дано в таблице.

Следует отметить, что полосы 1060 и $1740\ \text{см}^{-1}$ присутствуют только в спектрах гель-фракции окисленного полимера; спектры растворимой в метиленхлориде фракции этих полос не содержат. По-видимому, сплавление ПК при окислении идет за счет образования сложноэфирной связи.

Анализ изменений в ИК-спектре окисленного ПК позволяет сделать некоторые выводы относительно механизма окисления полимера.

Рассмотрим область поглощения деформационных колебаний связей С—Н метильных групп полимера ($1350-1450\ \text{см}^{-1}$). Изолированная метильная группа обычно дает две полосы поглощения (1380 и $1450\ \text{см}^{-1}$). Если к одному атому углерода присоединены две метильные группы, происходит резонансное расщепление полосы $1380\ \text{см}^{-1}$ на две [6]. В спектре ПК в результате такого расщепления появляются полосы 1364 и $1385\ \text{см}^{-1}$. В результате окисления заметно падает интенсивность полос $1364, 1385$ и $1408\ \text{см}^{-1}$, возрастает фоновое поглощение, а отношение интенсивностей полос 1364 и $1408\ \text{см}^{-1}$ в ходе окисления ПК при 325° практически не меняется.

Степень окисления*, %	0	5	56	66
$D_1 (\nu_1=1364\ \text{см}^{-1})$	0,327	0,315	0,142	0,110
$D_2 (\nu_2=1408\ \text{см}^{-1})$	0,456	0,404	0,202	0,173
D_1/D_2	0,72	0,69	0,64	0,78

* За степень окисления была принята доля израсходованных метильных групп (в %), определяемая по интенсивности полосы $1364\ \text{см}^{-1}$: $(D_{\text{ок}} - D_{\text{нок}})/D_{\text{нок}} \cdot 100\%$.

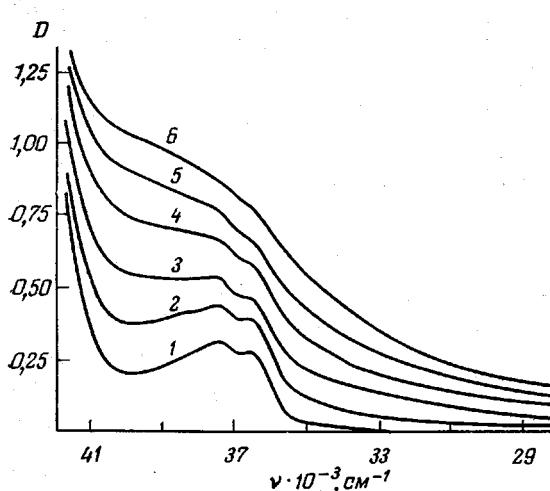


Рис. 2

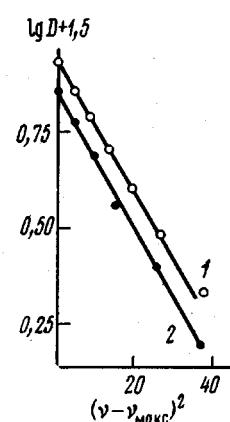


Рис. 3

Рис. 2. УФ-спектры пленки ПК, окисленного на воздухе при 325°. Время окисления, мин: 1 – 0, 2 – 15, 3 – 30, 4 – 60, 5 – 90, 6 – 135

Рис. 3. Линейные анаморфозы спектральных кривых полосы поглощения при $\nu = 1364 \text{ см}^{-1}$: 1 – неокисленный, 2 – окисленный ПК

Новые полосы в этой области не появляются, они не обнаружены даже при регистрации спектра при -196° . Исследование формы наиболее разрешенной полосы 1364 см^{-1} показало, что за исключением крыльев эта полоса имеет гауссову форму (рис. 3). Наклон прямой в координатах $\lg D - (\nu - \nu_{\max})^2$ определяется полушириной полосы поглощения. Как показано на рисунке, форма полосы 1364 см^{-1} не меняется в результате окисления ПК, остается неизменной также полуширина этой полосы. Перечисленные факты указывают на то, что в процессе термоокислительной деструкции ПК разрушается весь изопропиленовый фрагмент макромолекулы, а не отдельные метильные группы. По-видимому, такое направление процесса обусловлено существенным вкладом реакций изомеризации радикалов при окислении ПК.

Представляет интерес выяснение вопроса о том, в какой последовательности разрушаются метильные и фенильные группы в ходе окисления ПК. На рис. 4 сопоставлены кинетические кривые расхода указанных групп окисляющегося ПК для 312 и 332°. Содержание данных групп в полимере определяли по интенсивности полос поглощения 2880 и 3050 см^{-1} , поскольку эти полосы в ИК-спектрах ПК обладают примерно одинаковой интенсивностью. Как видно из рис. 4, метильные и фенильные группы полимера в процессе окисления разрушаются с одинаковой скоростью до сравнительно глубоких степеней превращения.

Исследование ИК- и УФ-спектров окисленного ПК позволяет считать, что в процессе термоокислительной деструкции расходуются все группы мономерного звена, причем разрушение ароматических и алифатических групп протекает с одинаковой скоростью. Разрушение алифатических звеньев происходит с участием всего изопропиленового фрагмента, а не отдельных метильных групп. При окислении в ПК образуются ненасыщенные группы ($C=O$, $C=C$), сопряженные с бензольным кольцом. При $\nu < 30000 \text{ см}^{-1}$ спектр поглощения окисленного ПК не содержит отдельных полос и характеризуется плавным, без перегибов длинноволновым спадом, захватывающим всю видимую область.

Такие бесструктурные, неселективные спектры поглощения с аномальным уширением в сторону низкочастотной области, как правило, свиде-

тельствуют об образовании ПСС [7]. Дополнительным аргументом в пользу предположения о формировании ПСС в окисляющем ПК может служить появление сигнала ЭПР в виде узкого симметричного синглета ($\Delta H_{\text{c}} \approx 4$ Гц, $g = 2,0038 \pm 0,001$) на сравнительно ранних стадиях окисления ПК (250°). Сигнал не исчезает после растворения окисленных образцов в метиленхлориде. Наблюдается линейная зависимость между количеством парамагнитных центров * (ПМЦ) и оптической плотностью при $\nu = 21\,000\text{ см}^{-1}$ (рис. 5).

Отнесение полос в ИК- и УФ-спектрах окисленного ПК к фрагментам соответствующей структуры

УФ-спектр	ИК-спектр	Структура фрагмента	
		$\nu, \text{см}^{-1}$	
32 500	960		
-	1740 1060		
-	1690 3350		
35 000	3550		

Принято считать [7], что некоторые свойства ПСС, выделяющие их из класса обычных органических соединений, обусловлены образованием ассоциатов, например комплексов с переносом заряда.

В настоящей работе показано, что в ПК при его окислении образуются карбоксильные группы, сопряженные с бензольным кольцом, увеличивается содержание концевых фенольных групп. Наличие подобных групп в окисленном полимере может привести к образованию водородных связей. Известно [8, 9], что образование водородных связей сопровождается характерными изменениями в ИК-спектрах образца. Если свободная OH-группа дает узкую симметричную полосу, то при образовании водородных связей наблюдается значительное расширение полосы валентных колебаний в сторону низкочастотной области и смещение максимума полосы в том же направлении. ИК-спектры окисленного ПК в области валентных колебаний связи O—H представлены на рис. 6. Видно, что максимум полосы поглощения гидроксила фенольной группы смещен по сравнению с положением максимума полосы этой группы в неокисленном ПК. Смещение максимума полосы поглощения $\Delta\nu$ является критерием, определяющим прочность водородной связи. Однако оценка истинного значения $\Delta\nu$ по спектру затруднительна (рис. 6), поскольку в этой области окисленный ПК имеет полосу поглощения около 3300 см^{-1} , которая отнесена к гидроксилу карбоксильной группы. Как показано в таблице, карбоксильная группа дает также полосу поглощения около 1690 см^{-1} . На рис. 6 показана трансформация этой полосы в ходе окисления ПК. Видно, что в начальный момент окисления появляется резкий пик около 1700 см^{-1} . По мере накопления карбоксильных групп интенсивность этого пика понижается, а рядом появляется полоса около 1690 см^{-1} . Эти изменения в области колебаний связи C—O сопровождаются значительным уширением полосы колебаний гидроксильных групп. Подобная спектральная картина весьма характерна для поглощения кислотных групп, ассоциированных за-

*Измерения содержания ПМЦ в окисленном ПК сделаны Л. Панасовской.

счет водородных связей. В ряде работ [9–11] показано, что уширение наблюдается как в области валентных, так и в области деформационных колебаний (900 – 1600 cm^{-1}). Не исключено, что обнаруженное нами увеличение фона в этой области также обусловлено образованием водородных связей в окисленном ПК.

На основании изложенного представляется возможным сделать вывод, что основной причиной появления окисленного ПК является образование ПСС. Для подхода к решению вопроса о стабилизации оптических



Рис. 4

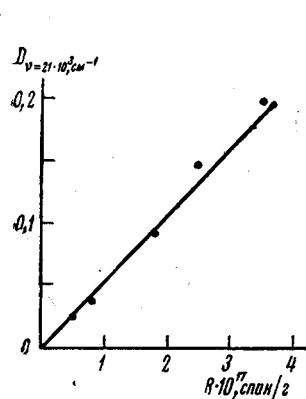


Рис. 5

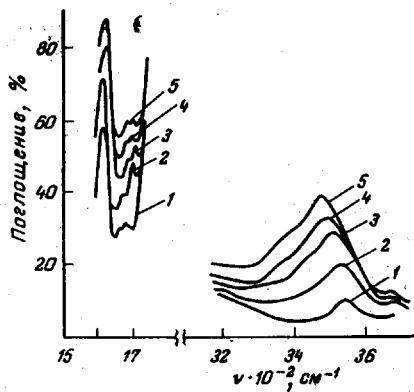


Рис. 6

Рис. 4. Кинетические кривые расхода метильных (1) и фенильных групп (2) в ходе окисления ПК на воздухе при 312 (а) и 332° (б). $\xi = (D_{\text{исх}} - D_{\text{ок}})/D_{\text{исх}}$

Рис. 5. Зависимость оптической плотности при $\nu = 21 000 \text{ см}^{-1}$ от содержания ПМЦ в окисляющем поликарбонате; $T = 315^\circ$; $P_{\text{O}_2} = 75 \text{ тор}$

Рис. 6. Изменение ИК-спектра ПК в ходе окисления при 325°. Время окисления мин.: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 90, 5 — 120

свойств ПК необходимо детальное исследование спектроскопических свойств этих систем.

Авторы выражают благодарность Н. А. Словохотовой и Ф. Ф. Сухову за предоставленную возможность регистрации ИК-спектров поликарбоната при -196° и полезное обсуждение результатов, а также В. А. Рогинскому за определение g -фактора в спектрах ЭПР.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 XII 1977

Литература

1. L. H. Lee, J. Polymer Sci., A2, 2859, 1964.
2. А. А. Берлин, И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Б. В. Дралюк, Л. М. Рагинская, Высокомолек. соед., A10, 1103, 1968.
3. И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., A17, 2331, 1975.
4. Н. А. Кубасова, Динь Суан Динь, М. А. Гейдерих, М. В. Шишкова, Высокомолек. соед., A13, 162, 1971.
5. Н. Г. Анненкова, Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, В. П. Пшеницына, Н. Н. Молоткова, Высокомолек. соед., A17, 134, 1975.

6. H. W. Tompson, P. Torkington, Proc. Roy. Soc., A184, 3, 1945.
7. Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
8. Сб. Водородная связь, под ред. Н. Д. Соколова, В. М. Чулановского, «Наука», 1964, стр. 7.
9. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964.
10. А. В. Иогансен, Г. А. Куркчи, Оптика и спектроскопия, 13, 480, 1962.
11. D Hadži, N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., 50, 911, 1954.

ON THE APPEARANCE OF A COLOR IN POLYCARBONATE DURING ITS OXIDATION

Gorelov E. P., Miller V. B.

Summary

On the basis of analysis of the electronic and IR-spectra, as well as the ESR spectra, a conclusion has been made that the main result of the oxidized polycarbonate (PC) absorption in the visible region is the formation of polyconjugated systems. The direct proportional relationship is observed between the absorption in the visible region and a number of paramagnetic centers in the oxidizable polymer. The investigation of the UV-spectra of the oxidized PC has shown that the double bonds are formed in polymer as a result of oxidation, as well as the carbonylic groups being conjugated with a benzene ring; the growth of background occurs within the region $800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Variations in the UV-spectra within the region of strain oscillations of the C-H bonds of a methyl group allow to suggest that the degradation of the isopropylidene group of PC occurs with the participation of both the methyl groups.