

УДК 541(64+14)

**ОСОБЕННОСТИ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА
В ПРИСУТСТВИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ
ПРИМЕСЕЙ**

*Иванчев С.С., Корниева Т.Д., Максимов В.Л.,
Подосенова Н.Г.*

Методами УФ-, ЭПР-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии изучены характер и превращение радикалов, изменение ММР и кинетика накопления карбонильных групп в процессе УФ-облучения в пленках полистирола, полученных из различных растворителей. Установлена корреляция между количеством образующихся радикалов, концентрацией карбонильных групп и числом разрывов. Обнаружено, что остатки хлорсодержащего растворителя, находящегося в пленке, интенсивно разлагаются с образованием радикалов. Экспериментально показано, что образование радикалов в пленке идет в 2 стадии, причем полимерная матрица является сенсибилизатором разложения. Предложен возможный механизм фотодеструкции полистирола в присутствии низкомолекулярных хлорсодержащих примесей.

Ранее [1, 2] нами было показано, что в пленках полистирола, полученных из растворов последнего в различных растворителях, скорость фотокислительной деструкции и соответственно накопления карбонильных групп различны и увеличиваются более чем на порядок в ряду пленок, полученных из бензола, дихлорэтана, хлороформа, четыреххлористого углерода.

Учитывая значение наблюдаемых явлений для изыскания возможных способов получения фоторазрушаемых полимеров с регулируемым сроком их жизни, мы попытались в настоящей работе проанализировать эффекты, определяющиеся наличием остаточного растворителя в пленках ПС, и рассмотреть механизм фотодеструкции таких пленок.

С этой целью нами подробно изучен процесс образования промежуточных активных частиц в пленках ПС при облучении в зависимости от природы растворителя в сопоставлении с кинетикой накопления карбонильных групп и ММР полимера.

Пленки ПС толщиной 50–70 мкм получали поливом через фильтру на стекло 20%-ного раствора ПС в CCl_4 (ПС-1) и бензоле (ПС-2). Через 1,5–2 часа после самопроизвольного удаления растворителя пленки снимали со стекла и сушили в вакууме при $40 \pm 2^\circ$ от 2 до 20 суток. Для приготовления пленок применяли блочный полистирол, очищенный многократным переосаждением из бензольного раствора в этиловый спирт.

По данным химического анализа, пленки ПС-1 после сушки содержали 5–10 вес.% CCl_4 . Пленки с известным содержанием растворителя площадью 20 см^2 облучали светом лампы БУВ-30П ($\lambda \geq 254 \text{ нм}$) в среде жидкого азота при температуре 77°K и на воздухе при комнатной температуре. Спектры ЭПР образующихся радикалов регистрировали на спектрометре типа РЭ-1301. По соотношению интенсивностей спектра радикалов и одной из линий ЭПР иона Cr^{3+} в кристалле рубина,

находившемся одновременно в резонаторе спектрометра, рассчитывали количество образующихся радикалов. Величину g -фактора определяли по положению спектра относительно линии ЭПР дифенилпикрилгидразила.

Накопление карбонильных групп в пленках в процессе УФ-облучения определяли на спектрофотометре СФ-8 по изменению оптической плотности в области 340 нм, позволяющей проводить измерения в толстых пленках [3].

Анализ ММР образцов ПС выполняли методом ГИХ на гельхроматографе GPC-501. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран, скорость элюирования 1 мл/мин, концентрация проб 3 мг/мл, температура 30° при применении четырех колонок, заполненных стирогелем типа: 10⁶, 10⁵, 10⁴, 10² Å. Расчеты моментов ММР были выполнены на ЭВМ согласно работе [4]. Погрешность определения средних значений ММ, оцененная путем сопоставления между собой разных измерений с использованием одной и той же калибровки, составляла 5%.

В пленках ПС-1 и ПС-2 после облучения их УФ-светом в среде жидкого азота при температуре 77° К в аналогичных условиях зарегистрировано два различных спектра ЭПР. Один из них (пленка ПС-1, рис. 1, спектр *a*) представляет собой асимметричный синглет шириной 45 э

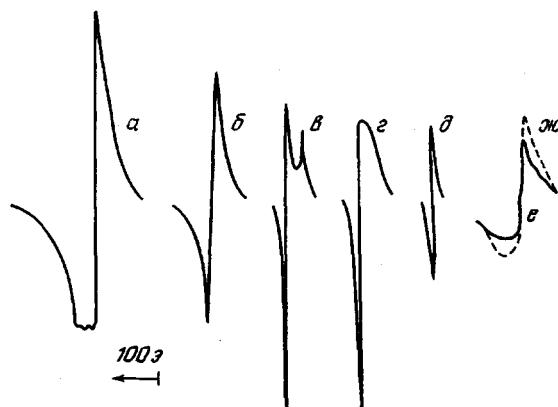


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов:

а и *б* — первичные в пленках ПС-1 и ПС-2 соответственно, облученных при 77° К в среде жидкого азота; *в* — перекисные в пленках ПС-1, облученных на воздухе при комнатной температуре в первые 5 мин., а также после повышения температуры образца *а* до комнатной; *г* — перекисные в пленке ПС-2 после повышения температуры в образце *б* до комнатной; *д* — оксирадикалы в пленках ПС-1 и ПС-2, облученных на воздухе при комнатной температуре течение длительного времени; *е* и *ж* — первичные в пленке ПС-1 (10 вес.% CCl₄), облученной светом ($\lambda=253,7$ нм) при 77° К 10 сек. и видимым светом 5 сек. соответственно

с g -фактором 2,015, другой (пленка ПС-2, рис. 1, спектр *б*) — симметричный синглет шириной около 20 э, который в работе [5] отнесен к первичным полимерным радикалам, образующимся при отрыве атома водорода от третичного атома углерода.

Для этих пленок характерны также различные скорости накопления радикалов при облучении. За одно и то же время в пленке ПС-1, содержащей остаточный CCl₄ (10 вес. %), образуется первичных радикалов на два порядка больше, чем в пленках ПС-2, что видно при сопоставлении кинетических кривых накопления первичных радикалов (рис. 2).

Спектр ЭПР пленок ПС-1 аналогичен наблюдаемому при радиолизе CCl₄ и может быть отнесен к трихлорметильным радикалам CCl₃. Концентрация радикалов, образующихся за определенное время облучения, пропорциональна содержанию остаточного CCl₄ в пленках, что подтверждает предположение о структуре образующихся радикалов.

Наряду с этим следует отметить еще некоторые специфические особенности, характеризующие фотопроцессы в изучаемых пленках и наблюдавшиеся в эксперименте. Одновременно с образованием радикалов в среде жидкого азота пленка ПС-1 окрашивается в пурпурный цвет, который не

наблюдается для пленок ПС-2. Интенсивность окраски зависит от содержания остаточного CCl_4 в пленке и времени облучения. В первые несколько секунд облучения интенсивность окраски возрастает, а затем остается постоянной в течение нескольких десятков минут. В это же время при постоянной интенсивности окраски концентрация радикалов CCl_3 во времени возрастает почти линейно. Более длительное облучение приводит к снижению интенсивности окраски и падению скорости накопления радикалов. При прекращении УФ-облучения окраска пленки при 77°K в темноте сохраняется в течение нескольких десятков минут.

Сопоставление коэффициентов поглощения ПС ($(1,8-1,7) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) и CCl_4 (3 см^{-1}) показывает различие на три порядка. Контрольные опыты при облучении CCl_4 в отсутствие ПС в широком температурном интервале не позволили выявить образование радикалов. В связи с этим естественно допустить, что поглощение света в изучаемой системе происходит в основном за счет поглощения ПС, и радикалы из CCl_4 образуются не в результате прямого поглощения света CCl_4 , а более сложным путем.

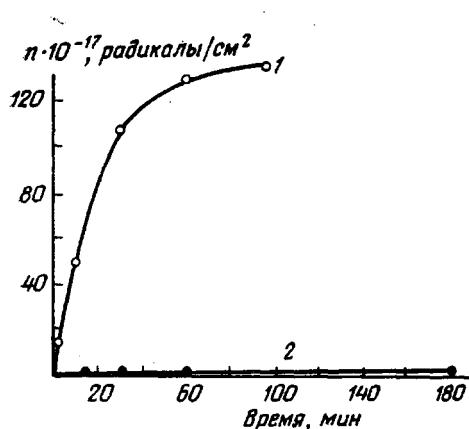


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика накопления первичных радикалов в пленках ПС-1 (1) и ПС-2 (2), облученных при 77°K в среде жидкого азота

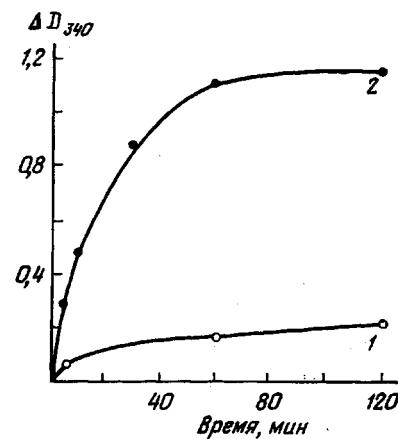


Рис. 3

Рис. 3. Изменение оптической плотности (при $\lambda=340 \text{ нм}$) в процессе облучения пленки ПС, содержащей 10 вес.% CCl_4 (2) и полученной из бензола (1)

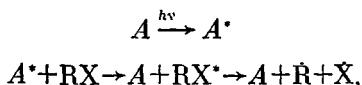
Отмеченная взаимосвязь между интенсивностью окраски и количеством образующихся радикалов позволяет предполагать, что источником радикалов CCl_3 является окрашенное соединение, образовавшееся в результате облучения пленки.

Дополнительный эксперимент, поставленный нами, позволил подтвердить это предположение. Так, пленка ПС, содержащая CCl_4 , была облучена в течение 10 сек. полным светом лампы БУВ-30П при 77°K . Появилась окраска и свободные радикалы, количество которых было оценено по интенсивности спектра ЭПР (рис. 1, спектр *е*). Окрашивание пленки свидетельствует о способности поглощения в видимой области. В связи с этим мы облучили окрашенную пленку видимым светом (лампа накаливания мощностью 200 Вт) при 77°K в течение 5 сек. Оказалось, что такое облучение приводит к исчезновению окраски и резкому (в 2 раза) увеличению количества образующихся радикалов CCl_3 (рис. 1, спектр *ж*).

Этот эксперимент позволяет утверждать, что окрашенное соединение под действием видимого света исчезает, превращаясь в радикалы CCl_3 , т. е. радикалы образовались из промежуточного окрашенного соединения.

В литературе обсуждаются [6–8] два возможных варианта механизма образования радикалов из галоидсодержащего соединения RX , заметно не поглощающего свет, в присутствии ароматического соединения. Один из них предполагает фотоионизацию молекул ароматического соединения и взаимодействие образующихся в этом процессе электронов с молекулами RX по схеме: $A \xrightarrow{h\nu} A^+ + \bar{e}, \bar{e} + RX = \dot{R} + X^-$, где A — молекула ароматического соединения.

В основе другого механизма лежит акт передачи энергии возбуждения от молекулы ароматического соединения молекуле RX , которая диссоциирует на радикалы



где A^+ — молекула ароматического соединения в возбужденном состоянии.

Полученные нами экспериментальные результаты не могут быть полностью объяснены в рамках обоих вариантов механизма. В соответствии с первым вариантом в исследуемой пленке ПС-1 распад CCl_4 на радикалы осуществляется в результате диссоциативного захвата электронов молекулой CCl_4 : $\bar{e} + CCl_4 \rightarrow \dot{CCl}_3 + Cl^-$.

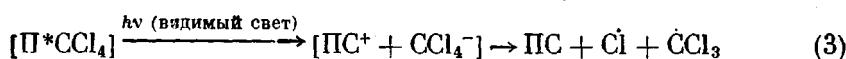
В этом случае возникновение окраски пленки можно было бы связывать со стабилизацией электронов в полимерной матрице-ловушке [9].

В результате фотоионизации в полимерной матрице при этом должны накапливаться положительные ион-радикалы полистирола (PC^+). Однако характерные для них и свободных электронов спектры ЭПР нам не удалось наблюдать ни в пленках ПС, содержащих CCl_4 , ни в пленках ПС, не содержащих CCl_4 .

Не было также зафиксировано образование окраски в пленках ПС, не содержащих CCl_4 . Это позволяет предполагать, что фотоионизация в нашем эксперименте не имеет места.

Если допустить, что образование радикалов происходит по механизму сенсибилизированного ароматическим соединением разложения CCl_4 , то окрашивание пленки может быть связано с образованием комплекса между радикалом Cl и фенильным кольцом. Однако эта схема не может объяснить увеличения числа радикалов \dot{CCl}_3 при облучении системы видимым светом при $77^\circ K$.

Нам представляется, что полученные экспериментальные факты можно объяснить следующей схемой последовательных реакций:



В соответствии с представленной схемой поглощение кванта света хромофорной группой ПС (1) приводит к появлению возбужденного состояния PC^* . Возбужденная хромофорная группа ПС образует с CCl_4 окрашенный комплекс (2). Это позволяет предполагать, что комплекс поглощает свет в видимой области.

В пользу образования такого комплекса свидетельствует отсутствие окраски в пленках ПС, не содержащих CCl_4 , и зависимость интенсивности окраски от содержания CCl_4 . Возможно, что образующийся комплекс находится в триплетном состоянии, чем и объясняется значительное время жизни его, хотя характерного для этого состояния спектра ЭПР не наблюдалось. Образовавшийся комплекс под действием видимого света (3) переходит в ионное возбужденное состояние, после чего распадается с об-

разованием радикалов. По-видимому, механизм образования радикалов CCl_3 , в результате переноса электрона аналогичен механизму диссоциативного захвата медленных электронов алкилгалогенидами [9].

Радикалы CCl_3 в пленках ПС-1 и первичные полимерные радикалы в пленках ПС-2 при 77°K являются стабильными и не претерпевают дальнейших превращений. При нагревании облученных пленок до комнатной температуры на воздухе первичные радикалы взаимодействуют с кислородом и в течение нескольких секунд переходят в перекисные радикалы, о чем свидетельствует появление характерных для этих радикалов спектров ЭПР (рис. 1, спектр δ). Интенсивность спектров при комнатной температуре быстро падает, образующиеся радикалы гибнут в течение нескольких минут.

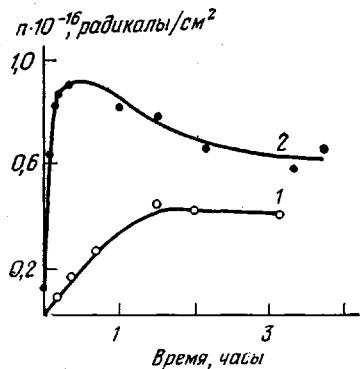


Рис. 4

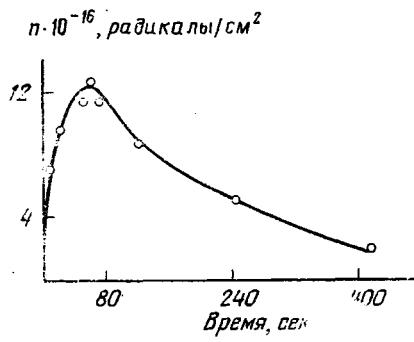


Рис. 5

Рис. 4. Кинетика накопления оксирадикалов в пленках ПС-2 (1) и ПС-1 (2), облученных на воздухе при комнатной температуре

Рис. 5. Кинетика накопления перекисных радикалов в пленках ПС-1, облученных на воздухе при комнатной температуре

Облучение пленок на воздухе при комнатной температуре приводит к более глубокой фотоокислительной деструкции ПС. В этих условиях в пленках ПС-2, не содержащих CCl_4 , образуются радикалы, спектр ЭПР которых — симметричный синглет шириной около 7 э (рис. 1, спектр δ). Этот спектр в работе [5] отнесен к полимерным оксирадикалам, образующимся при распаде изомеризованных перекисных радикалов.

На рис. 3 представлена кинетика накопления карбонильных групп в пленках ПС-1 и ПС-2 в процессе облучения их УФ-светом, оцениваемая по изменению оптической плотности в области 340 нм. Для пленок ПС-2 кривые накопления карбонильных групп (рис. 3, кривая 1) и оксирадикалов (рис. 4, кривая 1) носят симбатный характер.

Для пленок ПС-1 начальная скорость накопления карбонильных групп в аналогичных условиях облучения на порядок выше (рис. 3, кривая 2). Через 1,5–2 часа облучения наступает насыщение.

Спектры ЭПР, зарегистрированные в пленках ПС-1 и ПС-2, облучаемых на воздухе при комнатной температуре, также различаются. Для пленок ПС-1 вначале наблюдается спектр ЭПР, характерный для перекисных радикалов $\text{Cl}_3\text{COO}^{\cdot}$ остаточного CCl_4 (рис. 1, спектр ϵ). Интенсивность этого спектра и, следовательно, концентрация радикалов $\text{Cl}_3\text{COO}^{\cdot}$ растет в течение первой минуты облучения.

При дальнейшем облучении появляется спектр, характерный для полимерных оксирадикалов (рис. 1, спектр δ), который накладывается на спектр радикалов $\text{Cl}_3\text{COO}^{\cdot}$. Интенсивность спектра полимерных оксирадикалов возрастает, в то время как интенсивность спектра радикалов $\text{Cl}_3\text{COO}^{\cdot}$

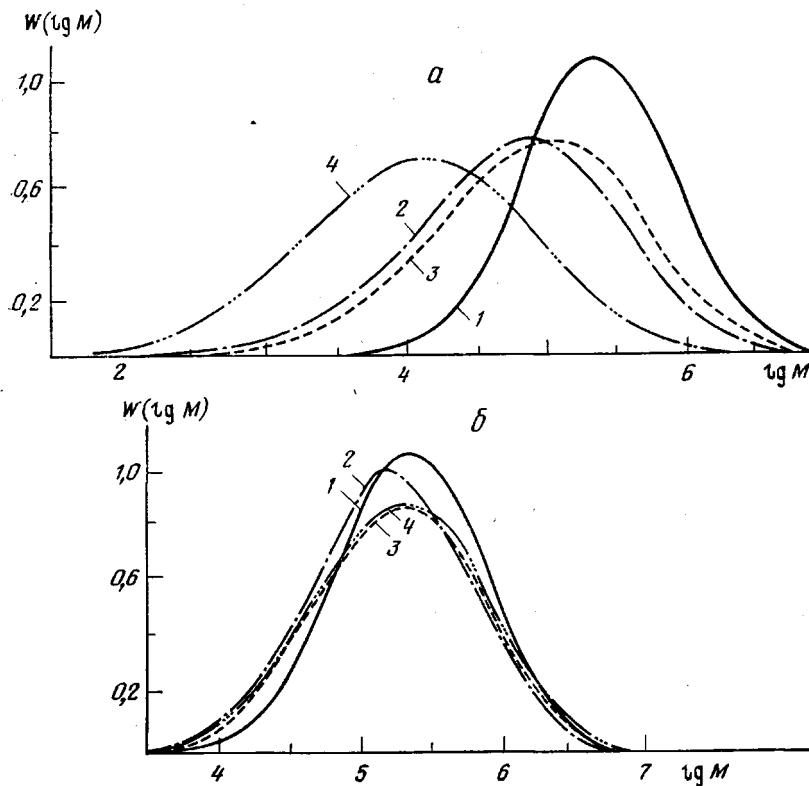


Рис. 6. Дифференциальные кривые ММР по данным ГПХ-анализа для пленок ПС-1 (a) и ПС-2 (б).

Облучение полным светом лампы БУВ-30П ($\lambda \geq 254 \text{ нм}$); время облучения, мин: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 30 и 4 — 60. Исходные ММ: $\bar{M}_n(0) = 110 \cdot 10^3$ (1), $\bar{M}_w = 400 \cdot 10^3$ (1); $\bar{M}_n(t) \cdot 10^{-3} = 20$ (2), 8 (3), 3,5 (4) (a); 80 (2), 60 (3, 4) (б). $\bar{M}_w(t) \cdot 10^{-3} = 220$ (2), 140 (3), 40 (4) (a); 330 (2), 420 (3), 440 (3) (б)

начинает падать. Через 10 мин. облучения перекисные радикалы растворителя исчезают, и наблюдается спектр полимерных оксирадикалов.

Изменение в процессе облучения концентрации перекисных радикалов остаточного растворителя в пленках ПС-1 приведено на рис. 5.

Сравнение кинетических кривых на рис. 4 показывает, что в пленках ПС-1 накопление окисных радикалов идет на порядок быстрее, а максимальная концентрация их вдвое больше, чем в пленках ПС-2. Отметим, что скорость накопления оксирадикалов в пленках ПС-1 меняется симметрично с концентрацией перекисных радикалов $\text{Cl}_3\text{COO}\cdot$. Так как накопление полимерных радикалов прекращается после исчезновения радикалов $\text{Cl}_3\text{COO}\cdot$, то можно предположить, что в пленках ПС-1 они являются промежуточными при образовании окисных полимерных радикалов. Понятно, образующиеся в большом количестве перекисные радикалы растворителя взаимодействуют с полимерными молекулами с образованием первичных полимерных радикалов и соответствующих гидроперекисей



Таким образом, процесс фотоокислительной деструкции ПС в пленках ПС-1 ускоряется на стадии образования первичных полимерных радикалов. В дальнейшем фотоокисление может развиваться также как и в пленках ПС-2, не содержащих CCl_4 , хотя и на более поздних стадиях фото-

окисления не исключено участие радикалов растворителя в протекающих реакциях.

Образование первичных полимерных радикалов может происходить и в результате взаимодействия полимерных молекул с трихлорметильными радикалами $\cdot\text{CCl}_3$



На возможность такой реакции указывают данные, полученные в работе [10], об образовании хлороформа при радиационной деструкции ПС в присутствии кислорода и CCl_4 . Однако наблюдавшееся в настоящей работе быстрое превращение находящихся в полимерной матрице радикалов CCl_3 в перекисные радикалы $\text{Cl}_3\text{COO}\cdot$ позволяет считать определяющими реакции полимерных молекул с перекисными радикалами остаточного растворителя.

Ускоренная фотоокислительная деструкция, наблюдаемая для пленок ПС, полученных из растворов в дихлорэтане и хлороформе, по-видимому, протекает по механизму, характерному для пленок, содержащих CCl_4 . ПС является сенсибилизатором разложения остаточного хлорированного растворителя по двухстадийному механизму; в свою очередь, образовавшиеся радикальные продукты разложения растворителя, реагируя с полимерными молекулами, ускоряют деструкцию ПС.

Полученные результаты по кинетике накопления карбонильных групп и радикалов, а также предложенная схема фотоокислительной деструкции ПС в присутствии низкомолекулярных хлорсодержащих примесей подтверждаются данными ГПХ-анализа. На рис. 6 сопоставлены дифференциальные кривые ММР образцов ПС-1 и ПС-2. Для образцов ПС-1 характерно расширение и сдвиг ММР в область более низких значений молекулярных масс (ММ). Значения среднечисленной \bar{M}_n и средневесовой \bar{M}_w молекулярных масс этих образцов уменьшаются соответственно в 30 и 10 раз (рис. 6), в то время как \bar{M}_n образцов ПС-2 при тех же условиях облучения уменьшается в 1,2 раза, а \bar{M}_w практически в пределах ошибки определения остается неизменной.

На рис. 7 сопоставлены зависимости изменения $\bar{M}_n(0)/\bar{M}_n(t)$ ПС-1 и ПС-2 от времени облучения t . В исследованном интервале времен облучения эта зависимость для обоих образцов в пределах ошибки определения \bar{M}_n методом ГПХ носит линейный характер и описывается уравнением вида $\bar{M}_n(0)/\bar{M}_n(t) = a + bt$, где $a = 1$, а b , согласно [11], связано с числом разрывов C макромолекул в образце следующим образом:

$$b = \bar{M}_n(0) C \quad (I)$$

Наклоны прямых 1 и 2 на рис. 7 были вычислены по методу наименьших квадратов и равны для ПС-1 0,52 и для ПС-2 0,02. Далее по уравнению (I) для значений $\bar{M}_n(0) = 1,1 \cdot 10^5$ рассчитаны C для образцов ПС-1 и ПС-2 ($4,75 \cdot 10^{-6}$ и $1,8 \cdot 10^{-7}$ соответственно), т. е. число разрывов в пленках ПС-1 при облучении УФ-светом в 25 раз больше, чем в ПС-2.

Таким образом, данные ГПХ-анализа ММР являются еще одним подтверждением предлагаемого механизма фотодеструкции ПС в присутствии низкомолекулярных хлорсодержащих примесей.

Интересно отметить, что светочувствительность ПС в присутствии одного из наиболее эффективных сенсибилизаторов (0,1–1%) 3,5-димет-

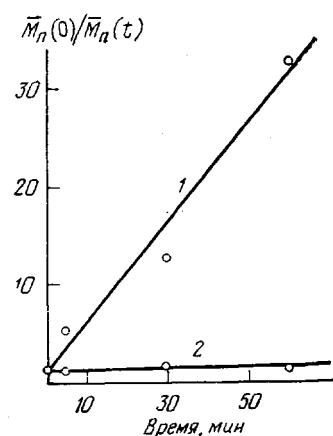


Рис. 7. Зависимость $\bar{M}_n(0)/\bar{M}_n(t)$ от времени облучения для пленок ПС-1 (1) и ПС-2 (2)

оксибензилбромида [12], оцениваемая по изменению оптической плотности в области 340 нм, значительно ниже (в 6–7 раз) светочувствительности ПС, содержащего добавки CCl_4 в таких же количествах.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
11 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Иванчев, Т. Д. Корнева, П. И. Селиванов, В. Л. Максимов, Докл. АН ССР, 227, 922, 1976.
2. С. С. Иванчев, Т. Д. Корнева, В. Л. Максимов, Докл. АН ССР, 232, 405, 1977.
3. L. A. Vall, H. R. Harvey, M. Tryon, J. Phys. Chem., 60, 1306, 1956.
4. В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, Э. М. Зотиков, В. М. Беляев, Е. Н. Кислов, Ю. М. Джалиашвили, Пласт. массы, 1975, № 2, 33.
5. П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, В. Л. Максимов, Высокомолек. соед., 8, 1918, 1966.
6. Б. Н. Шелюмов, В. Г. Виноградова, В. И. Мальцев, Н. В. Фок, Докл. АН ССР, 172, 655, 1967.
7. Х. С. Багдасарьян, В. А. Кондратьев, Кинетика и катализ, 6, 777, 1965.
8. В. Г. Васильев, Н. В. Верейн, А. К. Пискунов, Химия высоких энергий, 4, 409, 1970.
9. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
10. T. Tagava, E. Tsuchida, J. Shinora, M. Hagiwara, T. Kagiya, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 13, 287, 1975.
11. А. А. Берлин, М. А. Хакимджанова, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A10, 1496, 1968.
12. В. Б. Иванов, В. В. Гавалян, Г. П. Бутягин, В. Я. Шляпинтох, Пласт. массы, 1976, № 2, 76.

THE FEATURES OF POLYSTYRENE PHOTODEGRADATION IN THE PRESENCE OF LOW MOLECULAR CHLORINE-CONTAINING ADMIXTURES

Ivanchev S. S., Korneva T. D., Maksimov V. L., Podozenova N. G.

Summary

The character and transformation of radicals, MMD variation and the kinetics of the accumulation of carbonyl groups in the process of the UV-irradiation of the polystyrene films obtained by various solvents have been studied using the methods of UV-, ESR spectroscopy and gel permeation chromatography. A correlation between the amount of the radicals formed, the concentration of carbonyl groups and a number of chain breaks has been found. It has also been found that the traces of chlorine-containing solvent being in the film, are intensively decomposed giving rise to the formation of radicals. It is shown experimentally that the formation of radicals in the film is performed in two stages, a polymeric matrix being degradation sensibilizer. A possible mechanism of polystyrene photodegradation in the presence of low molecular chlorine-containing admixtures is presented.