

К ЭФФЕКТУ «САМОСТАБИЛИЗАЦИИ» ПОЛИСТИРОЛА

Нагамов Н. А., Сивохин В. С., Батрак Г. В.,
Ефимов А. А., Минскер К. С.

Считается, что в триплетном возбужденном состоянии макромолекулы полистирола диссоциируют по связи, соединяющей фенильное ядро с олефиновой цепочкой, что ведет к последующему окислению полимера по радикально-цепному механизму [1]. Однако, как показано в работе [2], образование радикалов в алкилбензолах — сложный двухквантовый процесс, решающее значение в котором имеет побочная темновая реакция с радикалами растворителя. Кроме того, энергия нижнего триплетного уровня ПС равна 3,5 эВ; это значение меньше энергии диссоциации самой слабой C—H-связи полимера, равной 3,7 эВ [3]. Остается непонятным также тот факт, что в реальных условиях фотостарение полимера происходит под действием света с длиной волны >280 нм, т. е. в области облучения, где фенильные ядра не поглощают. Поэтому можно предположить, что фотоизменения ПС зависят от межмолекулярных взаимодействий и ассоциаций фенильных ядер полимера [4, 5].

В настоящей работе исследованы спектры люминесценции, полученные на спектрофотометре MPF-4 («Хитачи», Япония). Способ приготовления пленок ПС описан в работе [5].

Данные, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что даже кратковременное облучение пленок ПС ведет к резкому понижению эксимерной ($\lambda_{\text{возб}} 270$ –290 нм) флуоресценции [5, 6], интенсивность димерных полос ($\lambda_{\text{возб}} 300$ –340 нм) флуоресценции [5] растет; максимумы полос испытывают при этом батохромное смещение. Более длительное облучение ПС меняет характер поведения димерных полос — они, как и эксимерные, начинают затухать. Кроме того, в области длин волн >430 нм появляются интенсивные полосы флуоресценции с максимумами в области 440, 460 и 490 нм.

Впервые о люминесценции ПС в видимой области (400–600 нм) сообщалось в работе [7], в которой указано, что длинноволновая люминесценция появляется с одинаковой скоростью как в вакууме, так и на воздухе, причем ее возникновение не связано с образованием парамагнитных центров — сигнал ЭПР появляется через некоторое время, когда свечение, достигнув максимума, начинает затухать. Отсутствие сигнала ЭПР, короткое время жизни (менее 10^{-4} с) и появление полос люминесценции при облучении пленок ПС в вакууме свидетельствует о флуоресцентной природе этого свечения и исключает какую-либо аналогию с полосами фосфоресценции неочищенного ПС, изученными в работе [8]. Хотя в работе [7] отмечено, что действие на предварительно облученный ПС света с $\lambda=300$ –400 нм уменьшает интенсивность люминесценции в видимой области, утверждение о необратимости изменений этой люминесценции не совсем верно. Действительно, выдержка пленок ПС в темноте в течение 1 сут незначительно влияет на интенсивность всех полос флуоресценции полимера, но интенсивности эксимерной, димерной и длинноволновой флуоресценции сильно зависят от длины волны падающего на ПС света. Выше уже описан характер изменений интенсивности полос флуоресценции ПС при облучении в области поглощения полимера (270 нм). При облучении ПС светом с $\lambda=350$ нм, т. е. в области возбуждения длинноволновой флуоресценции, интенсивность свечения эксимеров и димеров возрастает, причем для димеров значительно быстрее. Одновременно уменьшается интенсивность длинноволновой флуоресценции ($\lambda_{\text{макс}}$ при 440, 460 и 490 нм). Такой же эффект вызывает нагревание пленок ПС.

Таким образом, процессы, происходящие в ПС при его облучении в области 270 нм, частично обратимы при облучении полимера в области 350 нм. В работе [4] неполную обратимость этих процессов связывали с окислением, происходящим в ходе распада интермедиаторов — первичных продуктов фотодимеризации фенильных ядер [9], которые ответственны за возникновение флуоресценции при 440, 460 и 490 нм.

Структура полосы флуоресценции в области 400–550 нм, имеющая три максимума, свидетельствует о неоднозначности пути образования интермедиаторов. Вероятно, могут происходить 1,2-, 1,3- и 1,4-фотоприсоединения фенильных ядер. Примером

Рис. 1. Спектры люминесценции пленок ПС (толщина 30 ± 5 мкм) до (а) и после облучения УФ-светом ($\lambda = 270$ нм, интенсивность $1,3 \cdot 10^{17}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$) в течение 10 мин при 20° (б). Длина волны возбуждения, нм: 1 – 270, 2 – 280, 3 – 290, 4 – 300, 5 – 310, 6 – 320, 7 – 330, 8 – 340, 9 – 350, 10 – 360, 11 – 370, 12 – 380. Интенсивность люминесценции при $\lambda_{\text{возб}} \geq 310$ нм усилена в 6 раз. Щель монохроматора возбуждения 20 нм, щель регистрирующего монохроматора 10 нм. Спектры не корректированы на спектральную чувствительность прибора

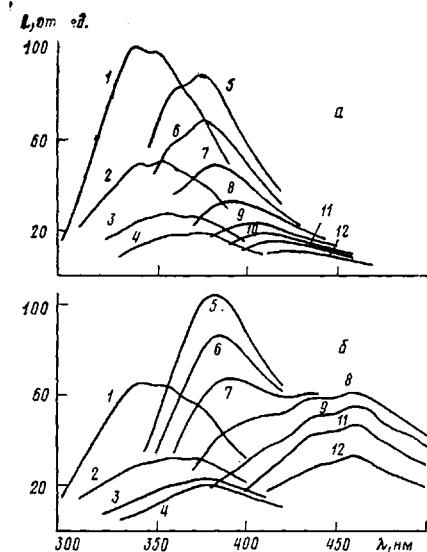


Рис. 1

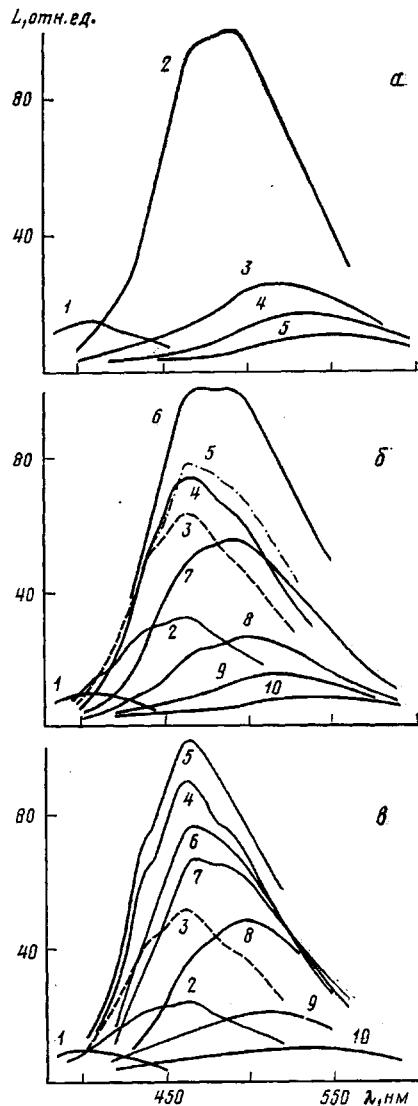


Рис. 2

Рис. 2. Изменение длинноволновых полос ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм) люминесценции пленок ПС (толщина 30 ± 5 мкм) от времени облучения при 20° : а – суммарный свет лампы ПРК-7; б – свет с длиной волны 250 нм, интенсивность $1,0 \cdot 10^{15}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$; в – свет с длиной волны 300 нм, интенсивность $1,5 \cdot 10^{15}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$. 1 – исходная пленка ПС; 2–10 – пленка, облученная в течение 1 (2), 3 (3), 8 (4), 13 (5), 18 (6), 23 (7), 33 (8), 50 (9) и 100 ч (10). Для выделения длины волн 250 и 300 нм из суммарного света лампы ПРК-7 использованы интерференционные фильтры (Carl Zeiss JENA). Условия регистрации спектров как на рис. 1

подобной твердофазной фотодимеризации может служить фотодимеризация коричной кислоты [10]. Вероятно, процесс фотодимеризации фенильных ядер ПС зависит от исходных надмолекулярных структур полимера и связан с неплоской изомеризацией фенильных ядер [4, 5]. Фотодимеризация и неплоская изомеризация фенильных ядер повышает вероятность безызлучательной деградации энергии электронного возбуждения [11, 12], что объясняет низкие значения квантовых выходов свечения эксимеров и димеров (в первоначальный момент соответственно 0,05 и 0,01) при полном отсутствии свечения индивидуальных фенильных ядер ПС.

Характерна кинетика накопления интермедиатов (рис. 2). При облучении ПС интенсивность полос при 440, 460 и 490 нм сначала быстро увеличивается, достигает максимума, затем убывает. При этом наиболее быстрый рост наблюдается для полос с максимумами при 460 и 490 нм. Достигнув наибольшей интенсивности, полосы при 460 нм затухают быстрее, чем полосы при 490 нм; происходит смещение по длинам волн.

При светостарении ПС возбуждение интермедиатов вследствие поглощения или(и) переноса энергии электронного возбуждения приводит к следующим процессам: перегруппировка интермедиатов в более устойчивые структуры; распаду интермедиатов и образованию близко расположенных друг к другу фенильных ядер — в основном димеров. Дальнейшая перегруппировка интермедиатов ведет к образованию радикалов, если облучение происходит в вакууме, или к образованию кислородсодержащих групп при облучении на воздухе [7]. В первый момент скорость образования интермедиатов гораздо больше скорости их исчезновения. По мере их накопления, энергия возбуждения фенильных ядер или ассоциатов фенильных ядер растрачивается не на процесс фотодимеризации, а безызлучательно переносится на образовавшиеся к этому моменту интермедиаты (и, вероятно, на продукты их перегруппировки, которые обладают низким квантовым выходом собственного свечения в области $\lambda > 500$ нм (рис. 2). Перенос энергии возбуждения с фенильных ядер на интермедиаты приводит к торможению процесса фотостарения — эффект «самостабилизации» ПС [13].

Таким образом, первоначальные процессы в ПС, происходящие под действием УФ-облучения, связаны не с окислением полимера, а с глубокими изменениями в структуре исходных макромолекул: изменения возникают вследствие трансаннулярного взаимодействия фенильных ядер [14], их изомеризации [5] и фотодимеризации с образованием интермедиатов; эти процессы имеют частично обратимый характер и их направление зависит от энергии квантов внешнего источника облучения. Появление радикалов, их взаимодействие с кислородом атмосферы или спивка макромолекул являются вторичными процессами фотостарения.

Данный вывод может иметь практическое значение при решении проблемы светостабилизации ПС. Эффективные светостабилизаторы ПС должны осуществлять профилактику, т. е. работать на этапе первичных фотофизических актов, происходящих в полимере. При этом можно ожидать синергический эффект в случае применения для стабилизации полистирольных пластиков светостабилизаторов — УФ-абсорберов (например, производных *o*-оксифенилбензотриазолов, оксибензофенонов) и стабилизаторов — ингибиторов окисления (например, производных пиридина, фенольных антиоксидантов). В этом случае УФ-абсорбер защищает полимер от фотодеструкции на стадии превращения его макромолекул, а ингибитор — на стадии окисления продуктов превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
2. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967.
3. Плотников В. Г., Овечкин А. А. Успехи химии, 1978, т. 47, № 3, с. 444.
4. Нагамов Н. А., Сивохин В. С., Ефимов А. А. В кн.: Матер. VI симпоз. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул и Сессии секции кристаллохимии по проблеме «Невалентные взаимодействия в биоорганических системах». Вильнюс: Изд-во Вильнюс. ун-та, 1982, с. 147.
5. Нагамов Н. А., Сивохин В. С., Баграк Г. В., Ефимов А. А., Минскер К. С. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 7, с. 505.
6. Yanari S. S., Boocock F. A., Lumry R. D. Nature, 1963, v. 200, p. 242.
7. Селиванов П. И., Пивоваров А. П., Луковников А. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 1, с. 40.

8. Пивоваров А. П., Луковников А. Ф. Химия высоких энергий, 1968, т. 2, № 3, с. 221.
9. Эпштейн Н. Структурная теория органической химии. М.: Мир, 1981, с. 168.
10. Барлтроп Дж., Кайл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978, с. 275, 262.
11. Плотников В. Г., Майер Г. В. Оптика и спектроскопия, 1979, т. 47, № 1, с. 113.
12. Ноэс В. А., Филлипс Д. ЖВХО, 1966, т. 11, № 2, с. 141.
13. Кириллова Э. И., Малахова Г. П., Кузнецова С. В., Лугова П. И. В кн.: Матер. V конф. по проблеме «Старение и стабилизация полимеров». Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980, с. 63.
14. Беренфельд В. М., Кронгауз В. А. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, т. 36, № 5, с. 1097.

Научно-исследовательский институт
химиков для полимерных материалов

Поступила в редакцию
6.XII.1984

УДК 541.64:542.952

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА КАОЛИНЕ

Литвиненко М. Л., Динер В. А., Полушкин В. А.

Модифицирование минеральных наполнителей полимерными веществами является важной задачей технологии композиционных материалов. При модифицировании каолинита — одного из распространенных природных минералов — может быть использована каталитическая активность его поверхностных центров, способных инициировать полимеризацию ряда мономеров. В работах [1, 2] описаны закономерности полимеризации стирола и изопрена, адсорбированных на каолините из газовой фазы; там же был установлен катионный механизм подобных реакций. Модифицированный таким методом наполнитель нашел практическое применение [3]. Поскольку на каолините возможна полимеризация лишь ограниченного круга мономеров, то дополнительные возможности регулирования свойств модифицирующего слоя может открыть совместная полимеризация нескольких мономеров.

В настоящей работе была поставлена задача исследования возможности сополимеризации стирола и изопрена, адсорбированных на каолините из газовой фазы, механизм раздельной полимеризации которых подробно изучен ранее [1, 2]. Катионная сополимеризация этих мономеров в гомогенных условиях описана в работах [4, 5].

Объектом исследования служила гомоионная Al-форма каолинита Просвяновского месторождения (обменная емкость 33,5 мкг-экв/г). Совместную полимеризацию проводили из газовой фазы в двухкамерных ампулах по методике [1]. Концентрацию мономеров в газовой фазе определяли соотношением жидких мономеров, находящихся в равновесии с их насыщенным паром.

Было установлено [1], что при полимеризации стирола, адсорбированного на каолините, одновременно образуются две фракции полистирола: молекулы обычного строения (фракция I) и молекулы, содержащие группы OH и C=O (фракция II). При полимеризации изопрена [2] кроме фракций I и II образуется нерастворимый микросетчатый полимер (фракция III). Учитывая эти особенности, при изучении