

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 3.
2. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1103.
3. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Харитонов А. В., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1463.
4. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Краснер Л. В., Константинов И. И., Америк Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2122.
5. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Малиновская В. П., Константинов И. И., Америк Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 850.
6. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Миловская Е. Б., Замойская Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 783.
7. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Костромин С. Г., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 673.
8. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н., Константинов И. И., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 2270.
9. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 506.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.XII.1986

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

УДК 541(14+64):542.944

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Бениш Ю., Журавлев М. А., Иванов В. Б.

Дегидрохлорирование ПВХ – основная реакция, протекающая при фотостарении этого полимера [1]. Характерную кинетическую особенность процесса – наличие индукционного периода объясняют обычно возрастанием скорости инициирования, обусловленным образованием в ходе реакции фотохимически активных продуктов. В то же время хорошо известно, что наличие индукционных периодов при окислительном фотопревращении полимеров, как правило, связано с образованием промежуточных продуктов, в качестве которых чаще всего выступают гидропероксидные группы. Возможными промежуточными частицами фотодегидрохлорирования ПВХ в вакууме и в инертной атмосфере также считают молекулярные продукты – диены и триены [2], но кинетических обоснований этого механизма не получено. Известно, однако, что в жестком ПВХ под действием света накапливаются полиенильные радикалы. Поэтому можно полагать, что фотодегидрохлорирование протекает с участием возбужденных состояний этих радикалов. Цель данной работы – выявить ключевые промежуточные продукты фотодегидрохлорирования ПВХ на основе сопоставления кинетики накопления полиенов и кинетики образования и расходования фотохимически активных частиц.

Использовали образцы промышленного ПВХ марок М-64 (СССР), Scovinyl S и Scovinyl E (ГДР). Применяемый в ряде опытов в качестве пластификатора дигидобутилсебацинат очищали перегонкой при пониженном давлении. Пленки толщиной 8 или 40 мкм получали медленным испарением растворителя из нанесенного на стеклянную подложку раствора ПВХ в дихлорэтане. Образцы облучали в вакууме (0,1 Па) ртутными лампами низкого ($\lambda=254$ нм, интенсивность $I=3,1 \cdot 10^{-4}$ Дж/см²·с) и высокого давления ($\lambda=313$ нм, светофильтры УФС-2+ЖС-3, $I=1,7 \cdot 10^{-3}$ Дж/см²·с или $290 < \lambda < 460$ нм, светофильтр ФС-6, $I=2,6 \cdot 10^{-2}$ Дж/см²·с). За накоплением полиенов следили по спектрам поглощения в УФ- и видимой области, регистрируемым с помощью спектрофотометра «Specord UV-VIS», а за образованием радикалов – по спектрам ЭПР, регистрируемым с помощью спектрометра ЭПР-В.

Кинетика образования полиенов при действии света различного спектрального состава имеет ряд особенностей.

1. Наблюдается четко выраженный индукционный период, после окончания которого дегидрохлорирование протекает с почти постоянной скоростью (рис. 1). Величина индукционного периода зависит от типа полимера и спектрального состава света, в то время как скорость дегидрохлорирования полимеров разных марок практически одинакова.

2. При облучении полихроматическим светом лампы высокого давления изменение интенсивности излучения в области 250 нм в 1,5 или 3 раза приводит к пропорциональному изменению скорости дегидрохлорирования.

3. Скорость дегидрохлорирования при облучении полихроматическим

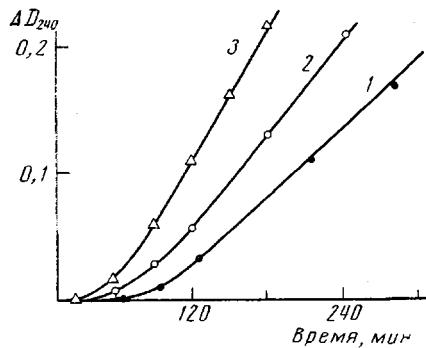


Рис. 1. Кинетика на-
копления диенов при
действии света одной
лампы с $\lambda=254$ нм (1)
и одновременно двух
ламп с $\lambda=254$ и 313 (2)
или $290 < \lambda < 460$ нм (3)
на пленку ПВХ толщи-
ной 40 мкм

светом существенно больше, а величина индукционного периода меньше, чем при облучении монохроматическим светом (при той же интенсивности линии с $\lambda=254$ нм).

4. Скорость дегидрохлорирования под действием длинноволнового света с $290 < \lambda < 460$ нм даже для предварительно деструктированных образцов пренебрежимо мала по сравнению со скоростью дегидрохлорирования под действием полного излучения лампы высокого давления.

Эти закономерности свидетельствуют о том, что при облучении полихроматическим светом основной вклад вносит линия с $\lambda=254$ нм. В то же время длинноволновый свет, который непосредственно практически не влияет на процесс, при облучении полихроматическим светом способен приводить к ускорению дегидрохлорирования ПВХ.

Для более детального анализа влияния длинноволновой составляющей света были проведены специальные опыты, в которых ПВХ одновременно облучали двумя источниками: ртутной лампой низкого ($\lambda=254$ нм) и высокого давления ($\lambda=313$ или $290 < \lambda < 460$ нм). На рис. 1 представлены кинетические кривые изменения оптической плотности при 240 нм, соответствующей поглощению диенов. Видно, что длинноволновый свет заметно ускоряет дегидрохлорирование ПВХ. Аналогичные результаты получены для кинетики образования других полиенов, в частности с $n=4$ (310 нм) и $n=7$ (390 нм). Влияние длинноволнового света проявляется не только при одновременном, но и при периодическом облучении последовательно коротко- и длинноволновым светом. Эти данные, а также другие приведенные выше результаты свидетельствуют о существовании относительно долгоживущего промежуточного продукта, ответственного за дегидрохлорирование ПВХ.

При облучении светом с $\lambda=254$ нм на начальной стадии процесса наблюдается быстрый рост оптической плотности в области $250 < \lambda < 350$ нм (рис. 2, а). Поглощение в этой области отнесено в работе [2] к диенам и триенам — промежуточным продуктам фотодегидрохлорирования ПВХ. Последующее облучение длинноволновым светом приводит к быстрому уменьшению поглощения почти до исходной величины (рис. 2, б), при

этом наблюдается небольшое увеличение оптической плотности в области 220–260 и 350–550 нм. Эти изменения нельзя, однако, связать с образованием и расходованием промежуточных продуктов фотохимического дегидрохлорирования ПВХ, так как при введении пластификатора поглощение меняется с большей скоростью (рис. 2), в то время как скорость дегидрохлорирования падает в несколько раз [3]. Ранее было показано, что при пластификации резко снижается устойчивость свободных радикалов, образующихся при действии света на ПВХ. Поэтому можно ожидать, что именно свободные радикалы являются промежуточными продуктами фотохимического дегидрохлорирования ПВХ.

На рис. 3 приведен спектр ЭПР свободных радикалов, которые образуются в ПВХ уже на ранних стадиях облучения коротковолновым светом.

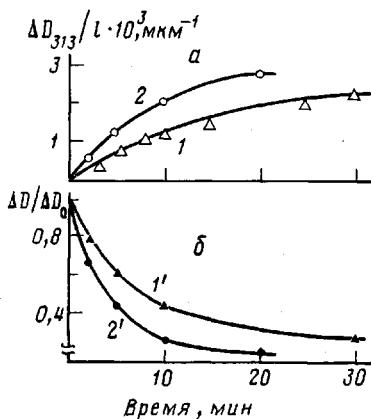


Рис. 2

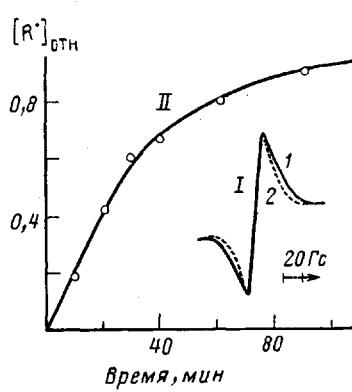


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика образования (а) и расходования (б) фотохимически активного молекулярного продукта при облучении жесткого (1, 1') и содержащего 15% пластификатора (2, 2') ПВХ светом с $\lambda=254$ нм (а) или 313 нм (б)

Рис. 3. Спектр ЭПР радикалов, образующихся при облучении ПВХ светом с $\lambda=254$ нм (1) и при последующем действии на тот же образец света с $290 < \lambda < 460$ нм (2) (1), а также кинетика накопления радикалов (II)

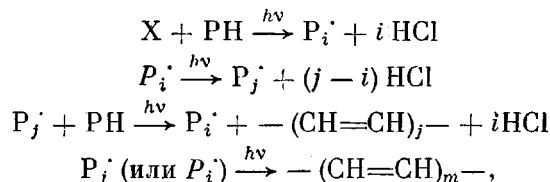
Сложная форма спектра связана с наложением сигналов алкильных (более широкая компонента) и полиенильных радикалов, ширина линии для которых тем меньше, чем больше цепь сопряжения [4]. Как следует из сопоставления данных рис. 1 и 3, время достижения стационарной (точнее, почти стационарной) концентрации радикалов соответствует величине индукционного периода дегидрохлорирования. Под действием длинноволнового света интенсивность сигнала, полученного при облучении коротковолновым светом, немного снижается, а его ширина уменьшается (рис. 3). Это свидетельствует о переходе радикалов с малой степенью сопряжения в полиенильные. По-видимому, именно в этом акте осуществляется дегидрохлорирование под действием длинноволнового света. При последующем облучении коротковолновым светом ширина линии быстро возрастает, что свидетельствует о переходе в этих условиях полиенильных радикалов в радикалы с малой цепью сопряжения.

Фотохимическое превращение способно обеспечить достаточно высокую скорость дегидрохлорирования даже при относительно небольшой стационарной концентрации радикалов. Скорость этого процесса можно оценить по уравнению

$$w \approx 2.3 I e c l \varphi,$$

где I — интенсивность света; l — толщина пленки; ε , c и φ — коэффициент экстинкции, концентрация и квантовый выход фотопревращения радикалов. Подставляя величины $I=1 \cdot 10^{15}$ квант/см²·с, $c \approx 10^{-4}$ моль/кг и $l=40$ мкм (условия эксперимента см. на рис. 3), $\varepsilon \approx 10^4$ кг/моль·см [5] и $\varphi \approx 10^{-1}$, получаем $w \approx 10^{-6}$ моль/кг·с, что соответствует наблюдаемой экспериментально скорости фотодегидрохлорирования (рис. 1).

Таким образом, фотохимическое дегидрохлорирование ПВХ, вероятно, определяется следующей последовательностью фотохимических реакций



где PH — полимер; X — примесные хромофорные группы; P_i^\cdot и P_j^\cdot — радикалы с малой и большой степенью сопряжения соответственно. При этом значения констант скорости всех стадий процесса являются функциями не только интенсивности, но и спектрального состава света.

ЛИТЕРАТУРА

1. Degradation and Stabilisation of PVC/Ed. by Owen E. D. L., N. Y., 1984. 314 p.
2. Gibb W. H., MacCallum R. R. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. № 3. P. 529.
3. Журавлев М. А., Молчанов А. А., Иванов В. Б. // Пластмассы. 1986. № 10. С. 12.
4. Ranby B., Rabek J. ESR Spectroscopy in Polymer Research. Berlin, 1977. P. 410.
5. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. 264 с.

Институт химической физики АН СССР
Институт химии полимеров АН ГДР,
Берлин

Поступила в редакцию
12.XII.1986

УДК 541.64:536.7

РАВНОВЕСНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ПЕРЕХОДА ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ В ИЗОТРОПНУЮ ФАЗУ ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-(4-ОКСИБЕНЗОАТА)

Пашковский Е. Э., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.,
Френкель С. Я.

Сопоставление термодинамических характеристик гибкоцепных кристаллизующихся полимеров различного химического строения показало, что энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}}$ большинства полимеров составляет 7,5—9,9 Дж/К·моль жестких групп основной цепи [1]. Такой узкий интервал значений энтропии плавления подтверждает возможность эмпирического расчленения основной цепи макромолекулы на составные «жесткие» группы (звенья) и указывает на то, что основная часть величины $\Delta S_{\text{пл}}$ имеет чисто конформационную природу. Расчеты, проведенные с помощью модели поворотно-изомерных состояний показали, что вклад конформационной энтропии в величину $\Delta S_{\text{пл}}$ для гибкоцепных полимеров составляет 65—85% [2]. Следует ожидать, что отклонение от указанных значений величины $\Delta S_{\text{пл}}$ будет наблюдаться для полугибкоцепных нематических