

УДК 541(14+64):542.943:547.222

© 1990 О. В. Колников, В. В. Колесникова, В. К. Миличук

**ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ  
ПОЛИ-Н-ВИНИЛКАРБАЗОЛА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ  
В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНМЕТАНОВ**

Методами ЭПР и низкотемпературной спектрофотометрии исследовали механизм фотохимического окисления поли-*N*-винилкарбазола в твердых пленках, содержащих добавки  $\text{CHI}_3$  и  $\text{CBr}_4$ . Фотохимическая реакция протекает в два этапа. Вначале в результате фотодиссоциации комплексов с переносом заряда образуются химически активные промежуточные продукты – карбазильный радикал, иод или бром. В случае добавки  $\text{CHI}_3$  иод образуется с квантовым выходом  $10^{-1}$ , а карбазильный радикал – с квантовым выходом  $3 \cdot 10^{-4}$ . Карбазильные радикалы, взаимодействуя с иодом, инициируют реакцию, протекающую по цепному механизму с переносом заряда. Продукт реакции – аминокатионная соль  $\text{PVK}^{2+} (\text{I}_3^-)_2$  – образуется с квантовым выходом  $10^{-2}$ . Обсуждается схема фотохимических реакций.

Фотохимическое окисление поли-*N*-винилкарбазола (**ПВК**) электронноакцепторами (иод, иодоформ, четырехбромистый углерод) приводит к цепной реакции сшивания полимера с одновременным его окрашиванием. На основе этой реакции разработан фотографический процесс, позволяющий получать на бессеребряном полимерном материале полутонаовые рельефные изображения [1]. Данная статья посвящена изучению кинетики и механизма фотохимического окисления ПВК методами низкотемпературной спектрофотометрии и ЭПР.

Фотохимическое окисление ПВК проводили в твердых пленках, содержащих добавки иодоформа или четырехбромистого углерода с концентрацией  $1 \text{ моль/м}^3$ . Использовали ПВК (марки Лювикан М-170) с  $M=5 \cdot 10^5$ . Исследовали реакцию фоторазложения  $\text{CHI}_3$  также в пленках из сополимера акрилонитрила со стиролом (САН) с  $M=2 \cdot 10^5$ . Полимерные пленки толщиной 10–30 мкм приготавливали поливом из раствора в дихлорэтане на лавсановую подложку. Образцы облучали от источника света ДКСЭЛ-1000 через монохроматор МДР-3 или использовали облучатель типа ЛОС-2 с набором интерференционных фильтров при интенсивности света  $10^{15} - 10^{16} \text{ квант/см}^2 \cdot \text{с}$ . Квантовые выходы реакций определяли в атмосфере воздуха и в вакууме. Электронные спектры поглощения измеряли с помощью спектрофотометра типа SP-700 в оптической кювете с регулируемой температурой в диапазоне 77–300 К. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре типа РЭ-1306 в комплекте с вычислительным комплексом на основе микро-ЭВМ. Оценку *g*-фактора проводили методом сравнения сигнала исследуемого вещества с сигналом дифенилпикрилгидразила ( $g=2,0036$ ).

**Оптические свойства.** Электроноакцепторные добавки  $\text{CHI}_3$  и  $\text{CBr}_4$  образуют с ПВК слабые комплексы с переносом заряда (КПЗ), которые имеют полосы поглощения при 27 400 и 27 800  $\text{см}^{-1}$  соответственно [1]. При фотовозбуждении КПЗ происходит перенос электрона от донорной молекулы к акцепторной. В результате образуются ион-радикалы  $\text{PVK}^{2+}$ ,  $\text{CHI}_3^-$ ,  $\text{CBr}_4^-$ . Кроме того, возможно возбуждение компонентов комплекса. Возбуждение электроноакцепторного компонента вызывает гомолитический разрыв связи углерод – галоген и последующий распад КПЗ на ПВК и свободные радикалы  $\text{CHI}_2^\cdot$  и атом иода. Для разрыва связи C—I в молекуле  $\text{CHI}_3$  требуется 230 кДж/моль [2], а энергия кванта воздействующего света, например для  $v=25\,000 \text{ см}^{-1}$ , составляет 298 кДж/моль. Этим объясняется высокий квантовый выход реакции фоторазложения  $\text{CHI}_3$  в растворе ( $\sim 1$ ), которая может иметь цепной характер [3, 4]. Мы

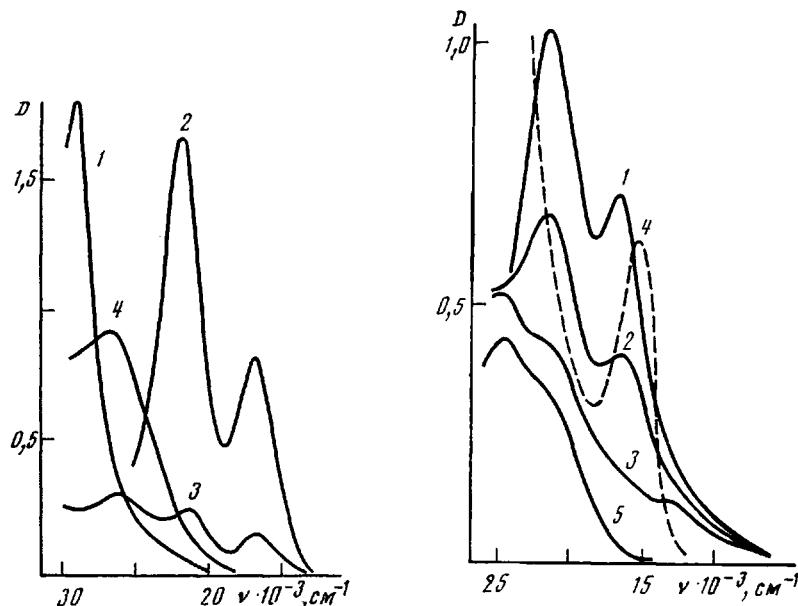


Рис. 1

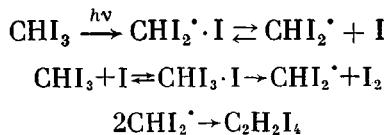
Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения пленки САН с добавкой  $\text{CHI}_3$  (1 кмоль/м<sup>3</sup>) при 77 К (1), после облучения светом от ЛОС-2 с  $\lambda=365$  нм в течение 300 с (2), с  $\lambda=436$  нм в течение 180 с (3), после разогрева до 300 К (5)

Рис. 2. Спектры поглощения пленки ПВК с добавкой  $\text{CHI}_3$  (1 кмоль/м<sup>3</sup>) после облучения светом от ЛОС-2 при 77 К с  $\lambda=400$  нм в течение 120 с (1), с  $\lambda=500$  нм в течение 60 с (2), с  $\lambda=436$  нм в течение 300 с (3), после разогрева до 300 К (4), ПВК с добавкой  $I_2$  (0,3 кмоль/м<sup>3</sup>) при 300 К (5)

исследовали фотолиз  $\text{CHI}_3$  в твердых пленках из САН. Выбор матрицы обусловлен тем, что этот полимер и  $\text{CHI}_3$  не вступают в донорно-акцепторное взаимодействие. Полоса поглощения  $\text{CHI}_3$ , расположена при  $\nu_{\max} = 28\ 600 \text{ см}^{-1}$ . Фотооблучение в области этой полосы приводит к появлению полосы поглощения комплекса  $I_2$  с САН при  $\nu_{\max} = 27\ 000 \text{ см}^{-1}$ . Квантовый выход реакции равен 0,1, т. е. на порядок меньше, чем в растворах.

Фотолиз иодоформа в пленках из САН при 77 К дает две полосы поглощения с  $\nu_{\max}$  при 22 000 и 17 000  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1). Такие же полосы получены при  $\gamma$ -радиолизе  $\text{CHI}_3$  в замороженном 3-метилпентане, которые отнесены соответственно иону  $\text{CHI}_3^+$  и свободному радикалу  $\text{CHI}_2^\cdot$  [5]. Однако воздействие света в ближней УФ-области спектра не может ионизовать  $\text{CHI}_3$ . Отнесение полосы 17 000  $\text{см}^{-1}$  радикалу  $\text{CHI}_2^\cdot$  также представляется сомнительным из-за сильного сдвига поглощения в низкоэнергетическую область относительно поглощения исходной молекулы. Мы предположили, что полосы 22 000 и 17 000  $\text{см}^{-1}$  обусловлены образованием КПЗ с участием атомов иода типа  $\text{CHI}_3 \cdot I$  и  $\text{CHI}_2^\cdot \cdot I$  соответственно, что оправдано высоким сродством к электрону атомов иода (3,08 эВ) [2]. Комpleксы с атомами иода стабильны при 77 К. Нагревание до 140 К ведет к их распаду с появлением полосы комплекса  $I_2$  при 27 000  $\text{см}^{-1}$ . Такое же превращение комплексов наблюдается при воздействии видимым светом в области их поглощения. Низкая термическая стабильность, фотоотбеливающий эффект — характерные признаки рассматриваемых комплексов. Известно, что энергия связи аналогичных КПЗ с атомами иода составляет 8,4 кДж/моль [6]. Полученные экспериментальные данные позволяют предположить следующую схему фоторазложения  $\text{CHI}_3$ :



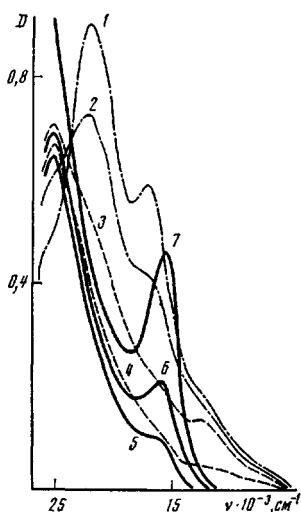


Рис. 3

Рис. 3. Спектры поглощения пленки ПВК с добавкой  $\text{CHI}_3$  (1 кмоль/м<sup>3</sup>) после облучения светом с  $\lambda=400$  нм через МДР-3 при 77 К в течение 1800 с (1), после разогрева до 120 (2), 140 (3), 200 (4), 280 (5), 300 К (6), после выдерживания в течение  $10^3$  с при 300 К (7)

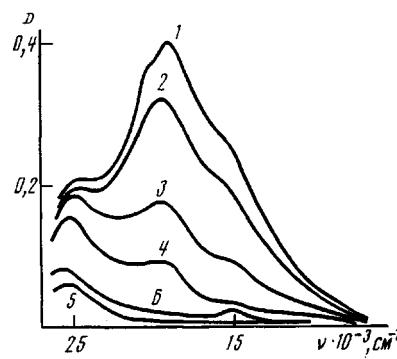


Рис. 4

Рис. 4. Спектры поглощения пленки ПВК с добавкой  $\text{CBr}_4$  (1 кмоль/м<sup>3</sup>) после облучения светом с  $\lambda=400$  нм через МДР-3 при 77 К в течение 1800 с (1), после разогрева до 100 (2), 120 (3), 140 (4), 240 (5) и 300 К (6)

Фотолиз  $\text{CHI}_3$  в ПВК при 77 К создает полосы поглощения при 22 000 и 17 000 см<sup>-1</sup> (рис. 2), которые также следует отнести к комплексам с атомами иода. При воздействии видимым светом они превращаются в  $\text{I}_2$ , о чем свидетельствует появление полосы при 25 000 см<sup>-1</sup> вследствие переноса заряда между ПВК и  $\text{I}_2$  [1]. В ПВК появляется также поглощение в ближней ИК-области 13 000–5000 см<sup>-1</sup>, ИК-спектр имеет максимум при 13 000 см<sup>-1</sup> и перегиб при 10 000 см<sup>-1</sup>. Вероятно, ИК-поглощение обусловлено образованием промежуточных ион-радикальных продуктов ПВК. Поглощение при 13 000 см<sup>-1</sup> относят к анион-радикалу ПВК<sup>+</sup> [7]. Перегиб вблизи 10 000 см<sup>-1</sup> совпадает с максимумом полосы поглощения димерного анион-радикала ПВК<sub>2</sub><sup>+</sup>, который образуется в результате взаимодействия реакционноспособного радикала ПВК<sup>+</sup> с карбазольной группой соседней макромолекулы [8]. Разогрев облученного образца до 300 К существенно изменяет спектр поглощения: появляется новая полоса с  $\nu_{\text{макс}} = 15 000$  см<sup>-1</sup>, соответствующая дикатиону ПВК<sub>2</sub><sup>2+</sup>, а в синей части спектра появляется поглощение  $\text{I}_3^-$  [1].

Изменение спектров поглощения при постепенном разогреве облученной пленки ПВК с  $\text{CHI}_3$  представлены на рис. 3. В области температур 77–140 К происходит превращение комплексов  $\text{CHI}_3 \cdot \text{I}$  и  $\text{CHI}_2 \cdot \text{I}$  в  $\text{I}_2$ . В области 140–200 К продолжается снижение интенсивности ИК-поглощения катион-радикалов ПВК<sup>+</sup>. Вблизи 270 К появляется полоса поглощения при 15 000 см<sup>-1</sup> вследствие образования соли ПВК<sub>2</sub><sup>2+</sup> ( $\text{I}_3^-$ )<sub>2</sub>. Интенсивность этой полосы растет при повышении температуры и при последующем выдерживании в течение 10 ч при 300 К. Измерения показали, что  $\text{I}_2$  образуется в ПВК с таким же квантовым выходом 0,1, как и в САН. Отсюда можно заключить, что фоторазложение  $\text{CHI}_3$  в обоих полимерах происходит по одному и тому же свободнорадикальному механизму. Эта реакция предшествует более медленным темновым стадиям окисления ПВК.

На рис. 4 приведены спектры поглощения, измеренные при нагревании фотооблученной при 77 К пленки ПВК с  $\text{CBr}_4$ . Спектр поглощения при 77 К представляет собой полосу с максимумом при 21 000 см<sup>-1</sup>, имеющую протяженный спад в низкоэнергетическую область до 5000 см<sup>-1</sup>. В работе [9], исследуя фотолиз  $\text{CBr}_4$  в замороженном растворе 3-метилпентана, на-

блудали полосу поглощения при  $20\ 500\ \text{см}^{-1}$ , которая была отнесена КПЗ между  $\text{CBr}_4$  и атомами брома. Вероятно, полоса при  $21\ 000\ \text{см}^{-1}$  имеет ту же самую природу. Ожидаемые комплексы  $\text{CBr}_3\cdot\text{Br}$  могут поглощать при  $16\ 000\ \text{см}^{-1}$ , где имеется перегиб в спектре. Однако ввиду их малого количества полоса неразрешена. Полосы, обусловленные переносом заряда, для атомов брома смешены в сторону более низких энергий по сравнению с атомами иода. Это соответствует большей энергии сродства к электрону для атомов брома (3,37 эВ). Поглощение в ИК-области спектра, как и в случае добавки  $\text{CHI}_3$ , следует отнести к анион-радикалам  $\text{PVK}^+$ . При разогреве в интервале 77–140 К наблюдается распад комплексов с атомами брома и образование  $\text{Br}_2$ , поглощающего при  $25\ 500\ \text{см}^{-1}$  (рис. 4). Бром, обладая высокой реакционной способностью, в отличие от иода взаимодействует с  $\text{PVK}$  при пониженных температурах и в значительной степени расходуется. В результате окисления  $\text{PVK}$  бромом, которое происходит в интервале 260–300 К, образуется очень слабая полоса при  $15\ 000\ \text{см}^{-1}$ .

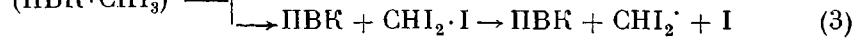
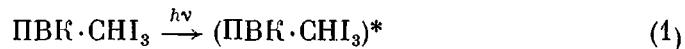
**Парамагнитные свойства.** Низкотемпературный фотолиз  $\text{PVK}$  с добавками  $\text{CHI}_3$  и  $\text{CBr}_4$  при 77 К приводит к появлению спектра ЭПР сложной формы, представляющей собой наложение сигналов ряда парамагнитных частиц.

На рис. 5 изображен спектр ЭПР для  $\text{PVK}$  с  $\text{CBr}_4$ . Полученные компоненты спектра с эффективными значениями  $g$ -факторов ( $g_{\text{eff}}=2,07; 2,09; 2,14$  и  $2,21$ ), а также константы сверхтонкого расщепления  $a_1=11\ \text{мТл}$  и  $a_2=6\ \text{мТл}$  хорошо согласуются с соответствующими параметрами известного спектра ЭПР радикала  $\text{CBr}_4\cdot^-$  [10]. Неразрешенную слабую линию с  $g_{\text{eff}}=2,06$  можно отнести радикалу  $\text{CBr}_3\cdot$  [10]. Парамагнитные продукты  $\text{CBr}_4\cdot^-$  и  $\text{CBr}_3\cdot$  термически нестабильны и исчезают при нагревании образца до 120 К. В интенсивную асимметричную линию с  $g=2,00$  основной вклад вносят сигналы от катион-радикалов  $\text{PVK}^+$  и карбазильного радикала  $\text{PVK}\cdot$ . Известно, что спектр ЭПР  $\text{PVK}^+$  имеет общую ширину  $\sim 5\ \text{мТл}$  и сверхтонкую структуру вследствие взаимодействия делокализованного неспаренного электрона с ядрами азота и водорода [11]. Для карбазильного радикала  $\text{PVK}\cdot$  спектр ЭПР представляет собой бесструктурную одиночную линию примерно такой же ширины [12]. При разогреве до 120 К спектр ЭПР превращается в синглет, интенсивность которого снижается с повышением температуры до 300 К. Проведенный анализ разности спектров, взятых при 120 и 273 К, позволил выделить спектр со слабо выраженной структурой, соответствующей  $\text{PVK}^+$  (рис. 5). При разогреве до 273 К в соответствии с оптическими спектрами исчезает менее стабильный радикал  $\text{PVK}^+$ . Остающийся синглет с  $\Delta H=1,3\ \text{мТл}$ , скорее всего, принадлежит радикалу  $\text{PVK}\cdot$ , который стабилен при 300 К.

Спектр ЭПР системы, содержащей  $\text{PVK}$  и  $\text{CHI}_3$ , также является результатом наложения сигналов нескольких парамагнитных частиц (рис. 5). При 77 К можно выделить слабый неразрешенный сигнал анион-радикалов  $\text{CHI}_3\cdot^-$  с эффективными значениями  $g$ -факторов 2,15–1,93. Эти частицы стабильны до 110 К. Сигнал ЭПР с  $g=2,03$  соответствует более стабильным радикалам  $\text{CHI}_2\cdot$ , которые при нагревании образца превращаются в пероксидные радикалы и исчезают вблизи 180 К. Узкий сигнал ЭПР с  $g=2,00$  определяется в основном катион-радикалами  $\text{PVK}^+$ . При разогреве до 250 К они превращаются в радикалы  $\text{PVK}\cdot$ , которым соответствует синглет с  $\Delta H=1,3\ \text{мТл}$ . При дальнейшем повышении температуры интенсивность сигнала уменьшается вследствие взаимодействия  $\text{PVK}\cdot$  с продуктом реакции  $I_2$ .

**Механизм фотохимической реакции.** На основании полученных данных предложена следующая схема цепного фотоиндуцированного превращения  $\text{PVK}$  в присутствии  $\text{CHI}_3$ .

Стадия фотоинициирования



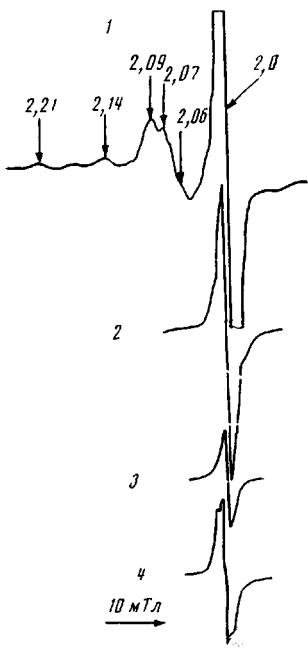


Рис. 5

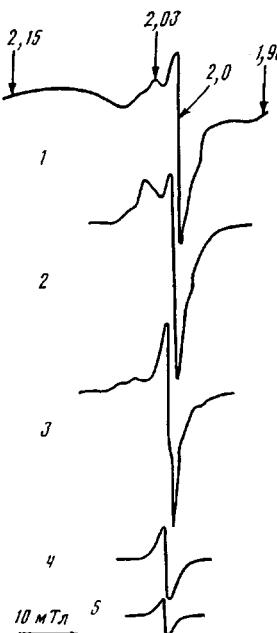


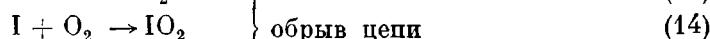
Рис. 6

Рис. 5. Спектры ЭПР пленки ПВК с добавкой  $\text{CBr}_4$  (1 кмоль/м<sup>3</sup>), облученной светом с  $\lambda=400$  нм от ЛОС-2 при 77 К в течение 1800 с (1), после разогрева до 120 (2) и 273 К (3); 4 – разность спектров 2 и 3. Цифры у кривых – значения  $g$

Рис. 6. Спектры ЭПР пленки ПВК с добавкой  $\text{CHI}_3$  (1 кмоль/м<sup>3</sup>), облученной светом с  $\lambda=400$  нм от ЛОС-2 при 77 К в течение 1800 с (1), после разогрева до 110 (2), 140 (3), 250 (4) и 273 К (5). Цифры у кривых – значения  $g$



#### Стадия развития цепи



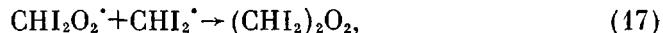
При действии света комплекс  $\text{ПВК} \cdot \text{CHI}_3$ , из возбужденного состояния распадается как по ионному механизму за счет фотопереноса электрона от донора к акцептору (2), так и в результате гомолитического фоторазложения компонента  $\text{CHI}_3$  на свободные радикалы (3).  $\text{CHI}_3$  распадается с образованием  $\text{I}_2$  с квантовым выходом  $\varphi=0,1$ , а  $\text{ПВК}^{*+}$  образуется в результате ионной диссоциации КПЗ с  $\varphi \approx 10^{-3}$ . Учитывая, что в твердой фазе  $\text{CHI}_3$  в основном связан с ПВК в виде слабых КПЗ, можно заключить, что эффективность свободнорадикального фотораспада КПЗ в  $10^2$  раз превосходит ионную фотодиссоциацию.

Фоторазложение  $\text{CHI}_3$  происходит при низких температурах до 140 К с участием комплексов  $\text{CHI}_3 \cdot \text{I}$  и  $\text{CHI}_2 \cdot \text{I}$ . Накопление  $\text{I}_2$  в системе при фо-

тооблучении подтверждается методами электронной спектроскопии и масс-спектрометрии. По реакции (7) образуются карбазильные радикалы ПВК<sup>·</sup> с  $\varphi \approx 3 \cdot 10^{-4}$  и иодистый водород, который зарегистрирован в масс-спектрах среди продуктов фотолиза.

В последующих темновых стадиях при температуре 250 К и выше радикал ПВК<sup>·</sup> инициирует цепную реакцию катион-радикальной димеризации с переносом электрона. Молекулярный иод выступает в качестве окислителя и переносчика цепи. Взаимодействие I<sub>2</sub> с ПВК<sup>·</sup> приводит к появлению атомов иода (реакция (8)), которые осуществляют одноэлектронное окисление ПВК с образованием ПВК<sub>2+</sub><sup>·</sup> (реакция (9)). Этот химически активный катион-радикал вступает в реакцию димеризации с соседней макромолекулой через 3,6-положения карбазольных групп (реакция (10)) с последующим одноэлектронным окислением дикарбазильного радикала ПВК<sub>2+</sub><sup>·</sup> молекулой I<sub>2</sub> (реакция (11)). В результате происходит сшивание полимера с образованием дикатионной соли ПВК<sub>2+</sub><sup>·</sup>(I<sub>3-</sub>)<sub>2</sub> в местах сшивок. Электрохимическими методами установлено, что в большинстве случаев карбазолы окисляются с потерей двух электронов путем димеризации при участии реакционноспособных катион-радикалов [13].

Фотоиндуцированная цепная реакция лимитируется диффузией молекул и атомов иода. Длина цепи реакции, которая составляет 30, была определена из соотношения концентраций ПВК<sub>2+</sub><sup>·</sup> в конце реакции и инициирующих радикалов ПВК<sup>·</sup> в начале реакции. Квантовый выход цепной реакции равен 10<sup>-2</sup> в атмосфере воздуха и 2 · 10<sup>-2</sup> в вакууме. Небольшой ингибирующий эффект кислорода может быть следствием реакций (14) и (15). Однако основной вклад в обрыв цепей вносит рекомбинация атомов иода (реакция (13)). Согласно данным ЭПР, могут протекать также реакции окисления



которые ведут к образованию пероксидов. Однако роль этих реакций в цепном окислении ПВК незначительна.

Для системы ПВК с добавкой СBr<sub>4</sub> схема фотохимической реакции принципиально остается той же самой. Необходимо только учитывать более высокую реакционную способность Br<sub>2</sub> и атомов Br, вследствие чего возможны дополнительные реакции



Реакция (18) приводит к различным продуктам замещения ПВК [14], а реакция (19) является новым источником радикалов ПВК<sup>·</sup>. В результате при одинаковых условиях фотооблучения концентрация парамагнитных центров значительно больше в образцах с СBr<sub>4</sub>, чем с СНІ<sub>3</sub>. При этом квантовый выход цепной реакции, наоборот, в присутствии СBr<sub>4</sub> очень низок (10<sup>-4</sup>), т. е. в 10<sup>2</sup> раз меньше, чем в случае СНІ<sub>3</sub>, поскольку Br<sub>2</sub> расходуется по реакции (18) до начала стадии развития цепи.

Таким образом, эффективность фотоиндуцированной цепной катион-радикальной димеризации ПВК с переносом заряда зависит от концентрации промежуточных продуктов ПВК<sup>·</sup>, I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, образующихся на начальных стадиях реакции, и от скорости диффузии молекул и атомов галогенов. В области температур до 250 К, пока подвижность реагирующих частиц сильно заторможена, фотоиндуцированная цепная реакция не протекает. Выше 250 К она становится возможной благодаря возрастанию коэффициента диффузии молекул галогенов и их взаимодействию с долгоживущими макрорадикалами ПВК<sup>·</sup>. Цепной реакции предшествует фотохимическое разложение СНІ<sub>3</sub> или СBr<sub>4</sub> по свободнорадикальному механизму с образованием галогенов, которое может иметь общий характер для многих светочувствительных композиций, содержащих полигалогенметаны.

Авторы благодарят Л. И. Искакова и Г. И. Ершову за проведение масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колинов О. В., Колосникова В. В., Милинчук В. К., Сизова Н. Д., Бородкина М. С. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. № 5. С. 345.
2. Гурвич Л. В., Каракецев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Поганов В. К., Ходеев Ю. С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М., 1974. С. 91.
3. Gibson K. E., Iredale T. // Trans. Faraday Soc. 1936. V. 32. P. 571.
4. Kornweitz H. // J. Photochem. 1977. V. 6. № 3. P. 221.
5. Mohan H., Rao K. N., Iyer R. M. // Radiat. Phys. and Chem. 1985. V. 26. № 1. P. 57.
6. Porter G., Smith J. A. // Proc. Roy. Soc. A. 1961. V. 261. № 1304. P. 28.
7. Washio M., Tagawa S., Tabata Y. // Polymer J. 1981. V. 13. № 10. P. 935.
8. Колинов О. В., Колосникова В. В., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 9.
9. Bajaj P. N., Iyer R. M. // Radiat. Phys. Chem. 1980. V. 16. P. 21.
10. Stösser R., Prosch U. // Z. Chem. 1983. V. 23. № 10. S. 382.
11. Szöcs F., Hlouskova Z., Tino J. // Polymer. 1980. V. 21. № 9. P. 1062.
12. Tino J., Szöcs F., Hlouskova Z. // Polymer. 1982. V. 23. № 10. P. 1443.
13. Ambrose J. E., Carpenter L. L., Nelson R. F. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. № 7. P. 876.
14. Smets G. J., Thoen J., Aertst A. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1975. № 51. P. 119.

Филиал Научно-исследовательского  
физико-химического института  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
8.08.88

O. V. Kolninov, V. V. Kolesnikova, V. K. Milinchuk

### PHOTOINDUCED OXIDATION OF POLY-*n*-VINYLCARBAZOLE IN SOLID PHASE IN THE PRESENCE OF METHANE HALIDES

#### Summary

The mechanism of photochemical oxidation of poly-*n*-vinylcarbazole in solid films containing  $\text{CHI}_3$  and  $\text{CBr}_4$  additives has been studied by ESR and low-temperature spectrophotometry methods. The photochemical reaction proceeds in two stages. On the first one the chemically active intermediate products (carbazyl radical, iodine or bromine) are formed as a result of photodissociation of charge-transfer complexes. For the case of the  $\text{CHI}_3$  additive iodine is formed with the  $10^{-1}$  quantum yield and carbazyl radical with  $3 \cdot 10^{-4}$  quantum yield. Carbazyl radicals interact with iodine and initiate the reaction proceeding following the charge-transfer chain mechanism. The reaction product —  $\text{PVC}_2^{2+}(\text{I}_3^-)_2$  aminocation salt is formed with the quantum yield being equal to  $10^{-2}$ . The scheme of photochemical reactions is discussed.