

УДК 541(64+14)

© 1990 г. Л. А. Широкова, С. А. Слепцова, Ю. Б. Америк

ФОТОЛИЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Изучен фотолиз полимеров, содержащих в основной цепи группы $-S-$, $-S-S-$, $-SO-$. Показано, что под действием УФ-излучения ($\lambda=220-270$ нм) исследованные полимеры подвергаются фотодеструкции. Квантовый выход реакции разрыва цепи зависит от структуры полимера и условий облучения и составляет величину 0,05 и 0,09 для полипропиленсульффида (раствор) и 0,2 (пленка); 0,16 и 0,21 – для полимера, содержащего 80% дисульфидных связей и 0,19 – для полипропиленсульфоксида.

Полимеры, содержащие в цепи атомы серы (тиоколы и политираны), обладают комплексом ценных свойств – устойчивостью к маслам, растворителям и агрессивным средам. На основе подобных полимеров созданы материалы, использующиеся в качестве герметиков, связующих, специакутуков, волокон [1].

Наличие в цепях политиранов, полисульфидов относительно лабильных связей $-C-S-$, $-S-S-$ обуславливает специфику превращений серосодержащих полимеров под действием УФ-света и электронного пучка, что позволяет рекомендовать их для применения в качестве фото- и электронорезистов [2, 3].

Высокомолекулярные полисульфиды применяются в качестве окисляющих агентов [4], лигандов ионов металлов [5] и мембран [6].

Фотохимия низкомолекулярных соединений, содержащих серу, достаточно полно освещена в литературе [7, 8]. Напротив, по фотолизу высокомолекулярных соединений с атомами серы в основной цепи имеется ограниченное число данных [3, 9]. Исследование фотохимических превращений полипропиленсульфоксида не проводилось.

Вероятность протекания фотохимических процессов в полимерах определяется природой и распределением хромофорных групп в макромолекулах. В связи с этим представляло интерес изучение фотохимических превращений полимеров, характеризующихся наличием в основной цепи различных серосодержащих групп.

В настоящей работе исследованы особенности фотодеструкции полимеров, содержащих в основной цепи моно-, дисульфидные связи и сульфоксидные группы.

Моносульфидный полимер – полипропиленсульфид получали полимеризацией пропиленсульффида в присутствии карбоната кадмия по методике [10]. Полимер с группами $-SO-$ в основной цепи синтезировали окислением полипропиленсульфифда перекисью водорода в кислой среде [11]. Полимер, содержащий 80% дисульфидных связей, получали полимеризацией пропиленсульфифда под влиянием ментоксида лития [12].

Фотолиз проводили в кварцевой кювете, снабженной вискозиметром и емкостью для замораживания и размораживания реакционного раствора. При облучении в вакууме фотолитическую кювету присоединяли к вакуумной установке, откачивали до остаточного давления 10^{-2} мм рт. ст. и запаивали. Пленку полимера готовили в кварцевой кювете на передней стенке испарением растворителя из раствора полимера. Пленки и растворы облучали УФ-светом ртутной лампы высокого давления (ДРШ-500, $\lambda=220-270$ нм) с использованием стеклянного фильтра БС-3. Интенсивность падающего и прошедшего через полимер света измеряли ферриоксалатным актинометром.

Диоксан марки для УФ-спектроскопии (ЧССР) использовали без дополнительной очистки.

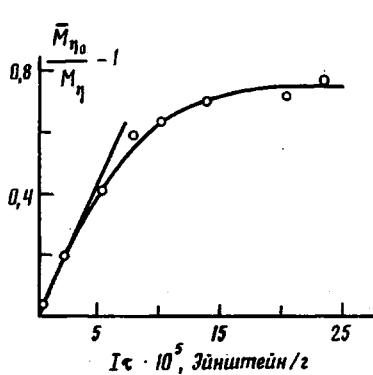


Рис. 1

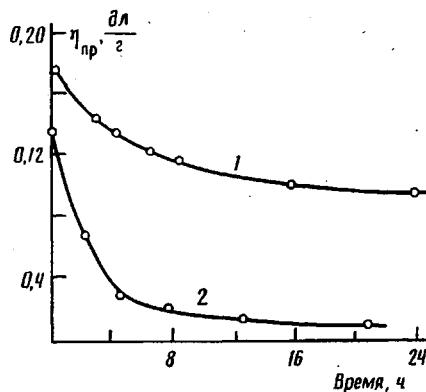


Рис. 2

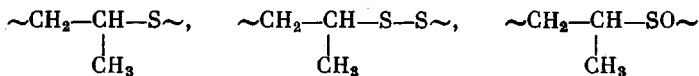
Рис. 1. Зависимость числа разрывов цепи от поглощенной дозы при облучении полипропиленсульфида в растворе. $\bar{M}_{n0}=72\,000$; $c=2,2$ г/100 мл

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости растворов полимеров от времени облучения: 1 – полипропиленсульфид ($\bar{M}_{n0}=4500$); 2 – полипропилендисульфид ($\bar{M}_{n0}=1450$). $c=2,2$ г/100 мл, растворитель – диоксан. Общая доза облучения $24 \cdot 10^{-5}$ Эйнштейн/г

Во многих случаях под воздействием УФ-облучения наряду с разрывом цепи протекают другие конкурирующие процессы, например реакции сшивания. Вероятность сшивания зависит от условий фотолиза: при фотолизе пленок реакции сшивания наиболее ярко выражены и подавляются при облучении полимеров в растворе.

Для получения информации о деструктивных процессах, протекающих под воздействием УФ-облучения на серосодержащие полимеры, исследовали фотолиз в растворе. В некоторых случаях полученные данные сравнивали с данными по облучению полимеров в пленке.

Изучали действие УФ-света на полимеры структуры



Следует отметить, что при хранении полипропиленсульфида на свету протекает деструкция, о чем свидетельствует уменьшение его ММ во времени. Например, после 2,5 месяцев выдерживания на свету пленок полипропиленсульфида ММ уменьшилась от $270 \cdot 10^3$ до $123 \cdot 10^3$. Подобный факт отмечали и другие авторы [13]. Характеристическая вязкость полипропиленсульфида, полученного под влиянием бутиллития, уменьшилась за 8 месяцев от 1,83 до 0,74.

Фотостойкость полимеров оценивали по изменению характеристической или приведенной вязкости, либо по изменению ММ.

Квантовый выход реакции разрыва цепи рассчитывали по формуле

$$\Phi = \frac{Gd \left(\frac{\bar{M}_{n0}}{\bar{M}_n} - 1 \right)}{\bar{M}_{n0} d (I\tau)}, \quad (1)$$

где \bar{M}_{n0} – среднечисленная молекулярная масса исходного полимера, определенная осмометрическим методом или методом ГПХ; \bar{M}_n – молекулярная масса образца после облучения; G – навеска полимера; $I\tau$ – поглощенная полимером доза света, Эйнштейн/г; τ – время облучения, ч.

Так как начальное значение \bar{M}_{n0}/\bar{M}_n близко к наиболее вероятному и существенно не изменяется в процессе фотодеструкции, в формуле (1) вместо среднечисленных молекулярных масс можно использовать средневязкостные молекулярные массы \bar{M}_n , которые рассчитывали по формуле

$$[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,86} \quad [14]$$

Таблица 1

Фотолиз серосодержащих полимеров

Полимер	$c, \text{ г}/100 \text{ мл}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-7}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-8}$	Число разрывов цепи	$I_t \cdot 10^6, \text{ Эйнштейн}/\text{г}$	Φ
$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{S}-$	0,97 (раствор)	197,5	68,0	1,86	3,06	0,09
	2,2 (раствор)	72,0	—	0,08 *	5,00	0,05
	Пленка	197,5	98,0	1,01	7,20	0,02
	»	102,0	70,0	0,45	7,70	0,02
$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{S}-\text{S}-$	2,2 (раствор)	1,45	0,84	0,73	37,20	0,21
	2,2 (раствор)	6,12	4,40	0,39	6,20	0,16
$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{S}-$	1,7 (раствор)	75,7	2,30	2,30	2,29	0,19

* Определено по тангенсу угла наклона касательной (рис. 1).

Экспериментальные данные по фотодеструкцииmono- и дисульфидного полимеров в различных условиях представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

При облучении раствора полипропиленсульфида в начальной стадии фотолиза наблюдается линейная зависимость числа разрывов цепи от поглощенной дозы (до $5 \cdot 10^5$ Эйнштейн/г), после чего скорость фотодеструкции уменьшается (рис. 1). Квантовый выход реакции разрыва цепи для полипропиленсульфида при облучении в растворе составил 0,05 и 0,09 (табл. 1). В пленке величина Φ несколько меньше, но все еще достаточно высока и равна 0,02, что позволяет рассматривать полипропиленсульфид как перспективный материал для использования в качестве фоторезиста [3].

Если в основные цепи макромолекул включены не изолированные атомы серы, а дисульфидные связи $-\text{S}-\text{S}-$, то при облучении наблюдается зависимость приведенной вязкости от времени, отличающаяся от аналогичной зависимости для полипропиленсульфида (рис. 2). Квантовый выход реакции разрыва цепи возрастает и составляет 0,16 и 0,21 (табл. 1). Образующийся в результате фотолиза олигомер хорошо растворим и может легко удаляться растворителем при проявлении.

Анализ продуктов фотолиза показал, что отщепления газообразных низкомолекулярных фрагментов при фотодеструкции не происходит, что свидетельствует об отсутствии отщепления концов макромолекул или деполимеризации. Элементный состав и ИК-спектр исходного и облученного образцов свидетельствуют о неизменности состава полимера.

В электронных спектрах поглощения продуктов фотолиза (рис. 3 и 4) наблюдается возрастание оптической плотности и увеличение коэффициента экстинкции (табл. 2). По-видимому, это связано с увеличением концентрации концевых тиольных групп, двойных или дисульфидных

Таблица 2

Изменение коэффициента экстинкции серосодержащих полимеров при облучении ($\lambda=242 \text{ нм}$)

Полимер	$I_t \cdot 10^6, \text{ Эйнштейн}/\text{г}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-8}$	$\epsilon, \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{см}$
$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{S}-$	0	197,5	600
	3,06	68,0	16 700
	0	4,5	800
	7,68	3,3	880
$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{S}-\text{S}-$	0	1,45	3 300
	37,2	0,84	3 800

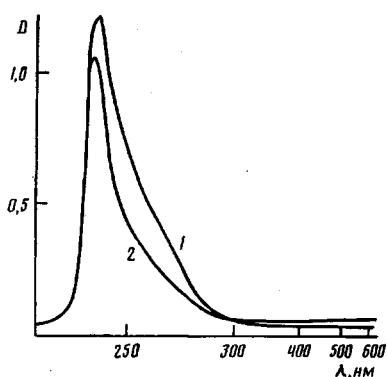


Рис. 3

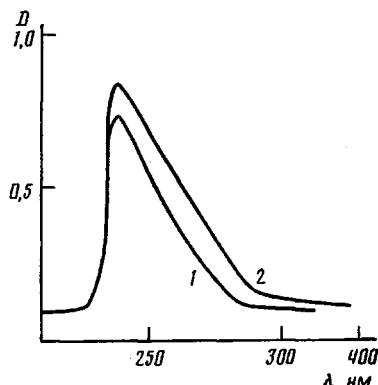


Рис. 4

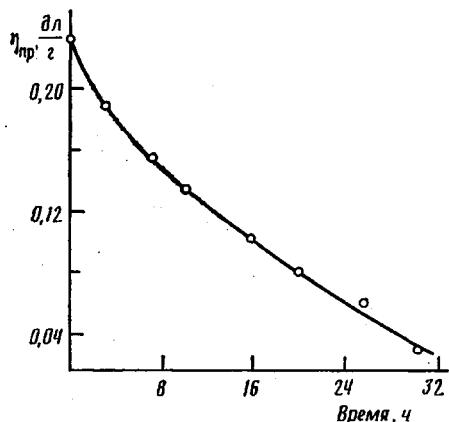
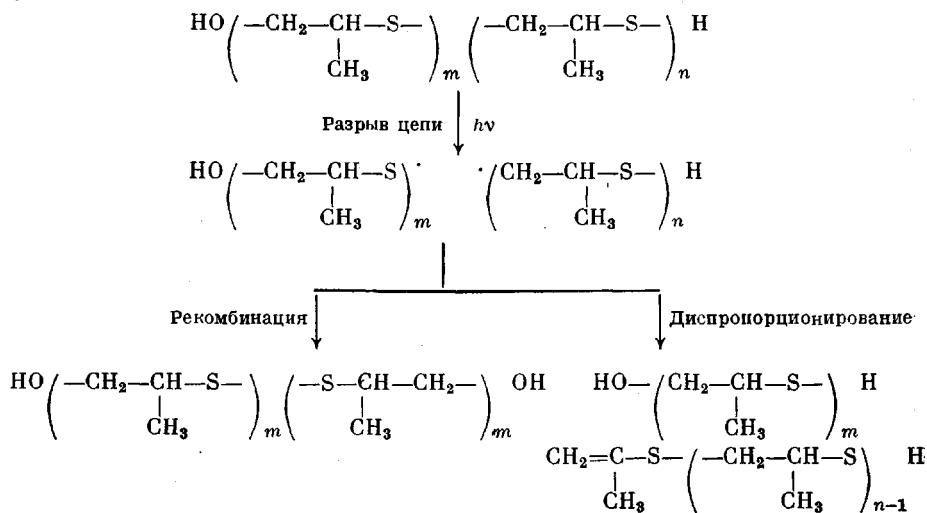


Рис. 5

связей, образующихся в результате разрыва цепи и дальнейших реакций рекомбинации и диспропорционирования радикалов.

Общую схему фотодеструкции полимеров, содержащих в основной цепи моно- и дисульфидные связи, можно представить следующим образом:



Таким образом, в результате этих реакций в полимере возрастает концентрация хромофорных групп, что приводит к увеличению значения коэффициента экстинкции ε .

Полипропиленсульфоксид, полученный окислением полипропиленсуль-

фида, характеризуется значением квантового выхода реакции разрыва цепи, равным 0,19.

Сопоставление квантовых выходов реакции разрыва цепи различных полимеров с полимерами, исследованными нами, показывает, что последние деструктируют под действием УФ-излучения интенсивнее, чем ПММА, используемый в качестве фоторезиста [16].

При фотолизе полипропиленсульфида в атмосфере воздуха глубина процесса фотодеструкции возрастает до образования олигомеров (рис. 5).

Таким образом, сравнительные исследования фотолиза полимеров сmono- и дисульфидными связями в основной цепи показали, что полимер, содержащий дисульфидные связи, характеризуется большим значением квантового выхода реакции разрыва цепи.

Окисление полипропиленсульфида до полипропиленсульфоксида приводит к существенному снижению фотостабильности образующихся макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б. // Синтетический каучук. Л., 1976. 552 с.
2. Широкова Л. А., Толчинский И. М., Америк Ю. Б. // Тез. докл. IV Конф. по проблеме «Старение и стабилизация полимеров». Ташкент, 1976. С. 59.
3. Tanaka H., Kobayashi R., Komizu H. // Кобунси ромбунсю. 1980. Т. 37. № 4. С. 269.
4. Foureys J. L., Hamade T., Vaacoub E., Perchev P. // Europ. Polymer J. 1986. V. 21. № 3. P. 221.
5. Davies J. R., Sood A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. B. 4. № 4. S. 777.
6. Imai K., Shiomi T., Tezuka Y., Satch M. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 6. S. 413.
7. Callear A. B., Dickson D. R. // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. № 8. P. 1987.
8. Byers G. W., Gruen H., Gilles H. C., Schott A. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 3. P. 1016.
9. Lawrence J. G., Fox R. B. // J. Appl. Polymer Sci. 1965. V. 9. № 10. P. 3489.
10. Amerik Y. B., Shirokova L. A., Tolchinsky J. M., Krentsel B. A. // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. № 5. S. 899.
11. Marco C., Fatou J. G., Bello A., Perera J. M. // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. № 6. S. 1255.
12. Алиев А. Д., Соломатина И. П., Кошевник А. Ю., Жумабаев Ж., Кренцель Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 173.
13. Коротнега Л. А., Белоносская Г. П., Бондаренко И. Б., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. № 1. С. 129.
14. Эскин В. Е., Нестров А. Е. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 1. С. 141.
15. Amerik Y. B., Guillet J. E. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 4. P. 375.
16. Рэнби Б., Рабек Я. // Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., 1978. С. 104.

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

Поступила в редакцию
16.01.89

L. A. Shirokova, S. A. Sleptsova, Yu. B. Amerik
PHOTOLYSIS OF SULFUR-CONTAINING POLYMERS

Summary

Photolysis of polymers containing $-S-$, $-S-S-$ and $-SO-$ groups in the backbone has been studied. Photodegradation of polymers under study under action of UV-irradiation ($\lambda < 270$ nm) is shown. The quantum yield of the chain rupture depends on the structure of a polymer and conditions of irradiation and is equal to 0.05 and 0.09 for polypropylene sulfide (solution) and 0.02 (film), 0.16 and 0.21 for the polymer containing 80% of disulfide bonds and 0.19 for polypropylene sulfoxide.