

УДК 541.64:535.37

## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА

© 2001 г. Р. Н. Нурмухаметов, Н. В. Рыжакова, И. Л. Белайц, Р. Р. Юняев

Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 28.12.2000 г.  
Принята в печать 15.03.2001 г.

Исследованы спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции пленок технического ПС разного происхождения. Установлено, что их люминесцентные свойства обусловлены преимущественно химическими дефектами основной полимерной цепи и примесными оптическими центрами. Флуоресценция изученного полимера в области 300–350 нм связана с испусканием эксимеров ПС и примесных центров со структурой стирола, концентрация которых варьируется в разных образцах от 0.3 до 0.03% по отношению к концентрации основных звеньев цепи. Более длинноволновая полоса флуоресценции с максимумами при 338, 350 и 370 нм определяется концевыми группами со структурой фенилгексатриена, возникающими в процессе промышленного получения или переработки полимера. Оценено, что концентрация этих групп составляет  $\sim 10^{-6}$  моль/л и менее. Обсуждена схема их образования.

ПС относится к числу полимеров с высоким светопропусканием [1]. На его основе получают однородные прозрачные в широком спектральном диапазоне оптические стекла различных размеров и форм. ПС обладает хорошей светостойкостью. Благодаря своим фотофизическим свойствам ПС оказался, например, подходящим материалом в производстве пластмассовых сцинтилляторов [2].

Технология оптических изделий из ПС ставит высокие требования к его спектральной чистоте. Промышленный (технический) ПС не всегда отвечает этим требованиям. Образцы технического ПС отличаются по люминесцентным свойствам от полученного в специальных условиях чистого полимера [1–4]. Наблюдаемые различия связывают с присутствием в техническом полимере химических дефектов и примесных оптических центров. К ним относят следы исходного мономера и химические структуры, возникающие в ПС на начальных стадиях фотоокислительных процессов.

Полимер со следами остаточного стирола обладает более яркой флуоресценцией, а максимум полосы испускания оказывается смещенным от максимума эксимерного испускания (335 нм) в ко-

ротковолновую сторону [5, 6]. Полосы люминесценции, принадлежащие другим оптическим центрам технического ПС, расположены в более длинноволновой области, чем эксимерная полоса испускания полимера. Обнаруживаемая в образцах технического полимера при 77 К структурная полоса фосфоресценции была отнесена к продуктам фотоокисления полимера со структурой типа ацетофенона [7]. Химическое строение других образующихся в фотооблученном полимере примесных оптических центров, которым принадлежат новые полосы испускания, установлено не было. Предположительно эти центры связаны с полиеновыми структурами, образующимися в результате фотодегидрирования алифатических звеньев цепи [7–9]. Ясно, что люминесцентные центры технического ПС изучены недостаточно.

Спектроскопические исследования ПС не утратили своей актуальности. Идентификация примесных центров будет способствовать конкретизации первичных элементарных актов процесса фотодеструкции ПС. Знание люминесцирующих структур технического полимера полезно и в том случае, когда он применяется как в фотофизических, так и в фото- и радиационно-химических исследованиях [10].

E-mail: klim@cc.nifhi.ac.ru (Равиль Нурланович Нурмухаметов).

Настоящая работа посвящена изучению оптических центров люминесценции промышленных образцов ПС различного происхождения. Цель работы – выявление общих и специфических для разных образцов примесных центров испускания, определение спектральных характеристик каждого из выявленных центров и установление их индивидуального строения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили гранулы ПС с  $M = 1 \times 10^5$  производства Кусковского химического завода (Москва) и американской фирмы "Dow Chemical".

Полимерные пленки разной толщины получены из гранул осаждением ПС из раствора в хлороформе на подложке из кварцевого стекла.

Пленки ПС Кусковского завода обозначены как К-пленки, а "Dow Chemical" – Д-пленки. Толщину тонких пленок определяли интерференционным методом, а толстых – микрометрически.

Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции при комнатной температуре записывали на спектрофлуориметре MPF-44 "Perkin Elmer", а спектры люминесценции при 77 К – на спектрометре СДЛ-1 (решетки 1200 шт/мм УФ-диапазон). Возбуждение люминесценции осуществляли светом ртутной лампы ДРШ-250 через светофильтры для выделения ртутных линий 313 и 365 нм. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре UV-365 ("Shimadzu", Япония).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тонкие (несколько микрон) пленки К и Д обладают практически одинаковыми УФ-спектрами поглощения, которые совпадают со спектрами раствора ПС в циклогексане [11]. В них имеется структурная полоса с максимумами при 269, 262 и 255 нм, характерная для бензольного хромофора. Различия в спектрах поглощения пленок К и Д проявляются на длинноволновом участке спектра, особенно отчетливо выраженные у "толстых" образцов (толщиной в десятки микрон). В спектре поглощения толстой пленки К можно видеть перегиб на длине волны 283 нм, максимум при 291.6 нм и более слабые полосы с максимумами 313 и 330 нм (рис. 1). Полосы 283 и 291.6 нм совпадают по положению с соответствующими длинноволновыми полосами раствора стирола [11]. В спектре толстой пленки Д они также присутствуют, но в значительно более слабой форме. В предположении, что полосы 283 и 291.6 нм обусловлены примесями мономера или концевы-

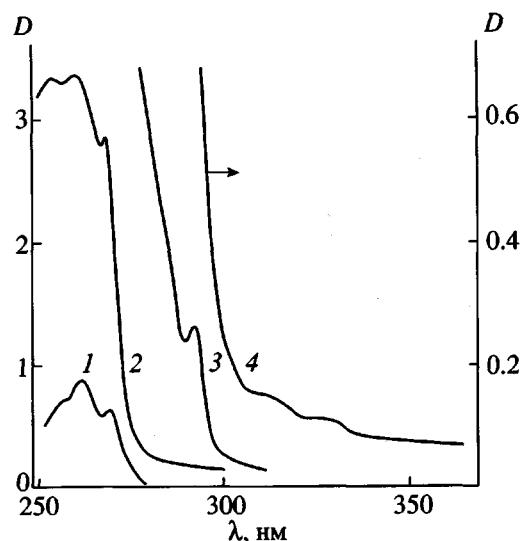


Рис. 1. Спектры поглощения пленок К (1–3) и Д (4) толщиной  $d = 3.5$  (1), 12 (2) и 200 мкм (3, 4).

ми стирольными группами (или и то, и другое), был проведен расчет концентрации этого типа примесного центра в технических образцах ПС исходя из известной величины  $\epsilon = 900$  для стирола [11]. Для пленки К она составила 0.3%, а для пленки Д – 0.03% по отношению к концентрации основных звеньев цепи ( $c \sim 10$  моль/л). Происхождение других слабых полос поглощения (313 и 330 нм) удалось выяснить на основе анализа флуоресцентных данных, который подтвердил также и отнесение полос 283 и 291.6 нм.

По флуоресцентным свойствам пленки К и Д существенно отличаются от чистого ПС и различаются между собой. Известно, что спектр пленки специально полученного ПС, не содержащего следов стирола, представлен только полосой эксимерного испускания с максимумом при 335 нм [3, 5, 6, 11]. При возбуждении пленки К светом с длиной волны, приходящейся на область собственного поглощения полимера, спектр флуоресценции (рис. 2) совпадает со спектром раствора стирола [11] и состоит из полос с максимумами при 295, 310 и 318 нм. Спектр испускания пленки Д имеет вид широкой полосы, простирающейся от 280 до 380 нм, с максимумом при 326 нм (рис. 2).

Различия в испускании пленок К и Д при возбуждении в области собственного поглощения полимера обусловлены в основном разным содержанием примесных оптических центров стирольной структуры. В пленках К их концентрация велика ( $3 \times 10^{-2}$  моль/л). Эти центры особенно проявляются в спектрах возбуждения флуоресценции. Спектр возбуждения флуоресценции пленки К при регистрации на длине волны 295, 310, 318 нм

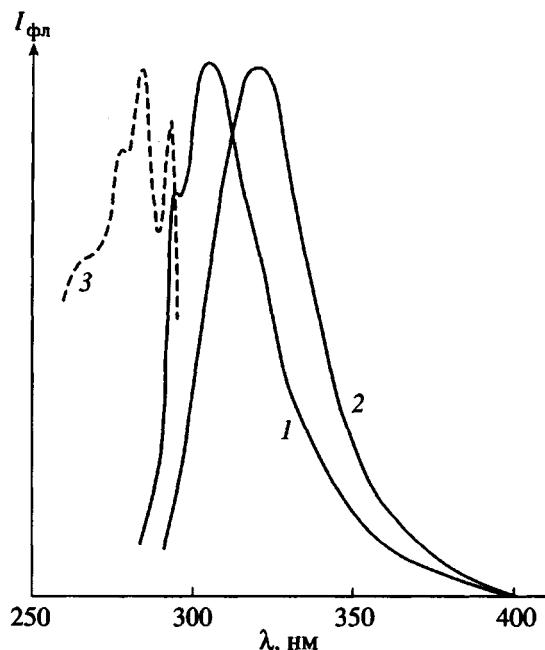


Рис. 2. Спектры испускания (1, 2) и возбуждения флуоресценции (3) пленок К (1, 3) и Д (2).  $\lambda_{\text{возб}} = 260 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{пер}} = 308 \text{ нм}$ .

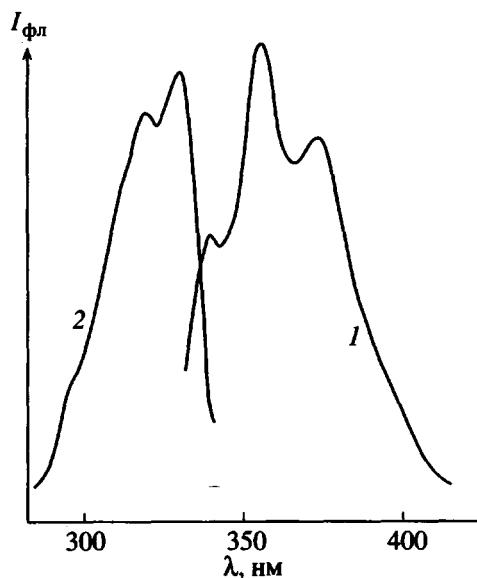


Рис. 3. Спектры испускания (1) и возбуждения флуоресценции (2) пленки К.  $\lambda_{\text{возб}} = 310 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{пер}} = 355 \text{ нм}$ .

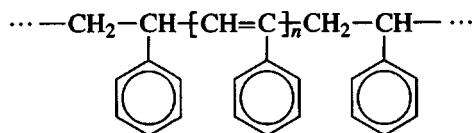
одинаков и имеет максимумы при 292, 283, 275 нм, которые естественно совпадают по положению с полосами поглощения стирола [11]. Отсутствие эксимерной полосы в явном виде в спектре флуоресценции пленки К связано, скорее всего, с действием двух факторов. Во-первых, из-за относитель-

но высокой концентрации стирольных хромофоров становится эффективным перенос энергии электронного возбуждения с бензольных колец на эти центры. Во-вторых, интенсивность флуоресценции стирольных центров значительно выше интенсивности эксимерной полосы ПС. В случае пленки Д доля примесных оптических центров со структурой стирола на порядок ниже, чем в пленках К. Ее спектр флуоресценции определяется суперпозицией полос испускания эксимеров и стирольных центров, интенсивность которых примерно одинакова. При этом интенсивность суммарной полосы флуоресценции пленки Д заметно меньше, чем интенсивность полосы флуоресценции пленки К.

Наиболее существенной отличительной особенностью люминесценции изученных образцов технического ПС от его чистых образцов состоит в том, что пленки К и Д флуоресцируют под действием света с длиной волны, лежащей вне области собственного поглощения полимера ( $\lambda > 290 \text{ нм}$ ). При возбуждении светом с длиной волны диапазона 300–330 нм наблюдается новая структурная полоса флуоресценции, с максимумами при 338, 350 и 370 нм (рис. 3). Спектр не меняется при возбуждении светом разной длины волн отмеченного диапазона, что указывает на принадлежность испускания флуоресцирующим центрами одного и того же типа. О виде электронного спектра поглощения оптического центра свидетельствует спектр возбуждения флуоресценции, который примыкает со стороны более короткой длины волны к полосе испускания и имеет максимумы при 325, 315 и 305 нм. Спектр поглощения этого центра сходен со спектром раствора 1-фенилгексатриена, состоящего из полос с максимумами на длине волны 324, 310 и 300 нм [12]. На основании отмеченного сходства предположено, что оптический центр имеет структуру, близкую к структуре 1-фенилгексатриена. Назовем его ФГТ-центром. Слабые полосы 330 и 313 нм в спектре поглощения толстой пленки К следует отнести к поглощению ФГТ-центров. Спектрофотометрическая оценка показала, что концентрация этих центров в пленках К порядка  $10^{-6} \text{ моль/л}$ , а в пленках Д – в несколько раз ниже.

Вопрос о происхождении такой химической структуры в ПС проясняют, в какой-то мере результаты исследований химических изменений, происходящих в полимере, облученном светом длиной волны 254 нм [7–9]. Облучение УФ-светом пленок ПС вызывает появление ненасыщенности в цепях, что сопровождается уменьшением

интенсивности полосы эксимерного испускания и появлением новых полос с максимумами при 350, 400, 450 и 500 нм [7]. Эти полосы были отнесены к образующимся в полимере полиеновым структурам

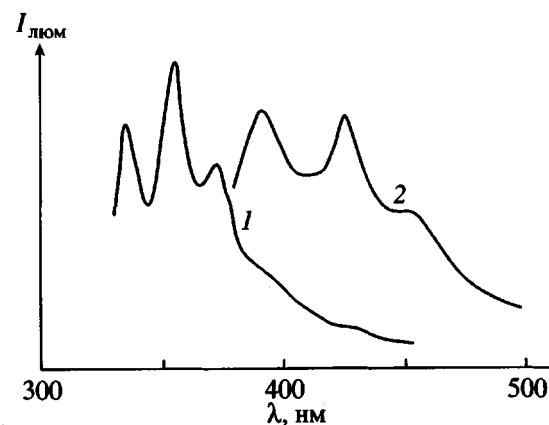


с  $n = 2$  (диен), 3 (триен), 4 (тетраен) и 5 (пентаен). Примерно такие же результаты были получены на фотооблученных растворах ПС [9]. Спектры этих растворов отличаются от исходных смещением максимума полосы испускания от 335 к 310 нм и появлением новых полос при 353, 370, 390 и 420 нм, отнесенных к оптическим центрам с диеновой, триеновой, тетраеновой и пентаеновой структурой соответственно. К сожалению, в работах [7–9] роль бензольных колец в формировании структур, ответственных за новые полосы испускания, не принята во внимание.

Сказанное позволяет предположить, что ФГТ-центр в ПС обязан своим происхождением тому, что дегидрирование звеньев  $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})$  протекает как побочная реакция в процессе промышленного получения и переработки полимера. Кроме того, согласно нашим данным, полосы испускания с максимумами при 350 и 370 нм относятся не к двум оптическим центрам (диену и триену), а к одному центру со структурой фенилгексатриена.

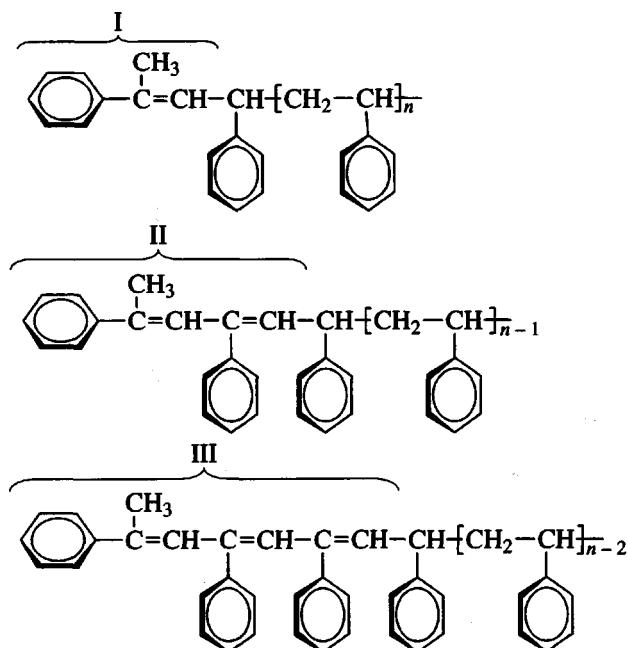
Спектр испускания ФГТ-центра пленок К и Д при 77 К в возбуждении светом 313 нм имеет более структурный вид с максимумами при 335, 355, 372 и 394 нм (рис. 4). При этом новые полосы не появляются. В то же время, если возбуждать пленки светом 365 нм, то появляется спектр фосфоресценции с максимумами при 390, 425 и 455 нм (рис. 4), принадлежащий структуре типа ацетофенона, образующейся в результате фотоокислительной деструкции полимера [4, 7].

Особенности фотодеструкции ПС, отмеченные в работах [7–9], дают основание считать, что ненасыщенности возникают именно в концевых группах макромолекул. Естественно, в результате побочной реакции дегидрирования образуются



**Рис. 4.** Спектры люминесценции пленки Д при 77 К и возбуждении светом  $\lambda = 313$  (1) и 365 нм (2).

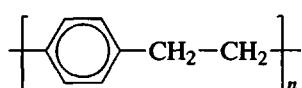
ненасыщенные алифатические концевые группы в последовательности I-III:



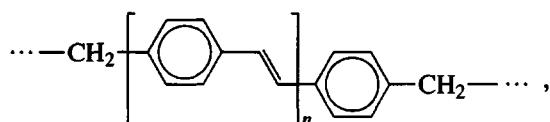
В этих структурах  $\pi$ -электроны бензольного кольца концевой группы сопряжены с  $\pi$ -системой полиеновой цепочки и образуют общую сопряженную систему: для I – это  $\pi$ -система стирола, для II – фенилбутадиена, для III – фенилгексатриена, а бензольные кольца, находящиеся в боковой цепи, либо вовсе исключены из сопряжения, либо не оказывают влияния на низший электронный переход фенилполиенового хромофора. Первое обусловлено стерическими факторами, из-за которых бензольные кольца в боковой цепи своими плоскостями расположены перпендикулярно к основной цепи макромолекулы. Только взаимная параллельная ориентация плоскостей бензоль-

ных колец полимера способствует образованию эксимеров ПС. Но и бензольное кольцо, находящееся в плоскости фенилгексатриенового хромофора, не может заметно влиять на переход  $S_1^* - S_0$ , dipольный момент которого ориентирован вдоль основной цепи сопряжения. Бензольные кольца боковой цепи способны влиять на переходы, dipольные моменты которых перпендикулярны к полиеновой цепи, в более коротковолновой УФ-области.

Следует отметить, что образование полисопряженных групп в результате фото- и термического дегидрирования алифатических фрагментов полимерной цепи наблюдалось нами и у поли-*n*-килена, близкого по строению к ПС [13, 14]



По спектрам испускания и возбуждения флуоресценции было установлено, что в этом полимере образуются полисопряженные структуры следующего строения:



где  $n$  принимает значения 1, 2 и 4.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барашков Н.Н., Сахно Т.В. Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1992.

- Барашков Н.Н., Гундер О.А. Флуоресцирующие полимеры. М.: Химия, 1987. С. 224.
- Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
- Шляпнинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979.
- Polymer Photophysics / Ed. by Philips D. London; New York: Chapman and Hall, 1985. P. 437.
- Basile L.J. // J.Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2204.
- Gueskens G., Baeyens-Volant D., Delaunions G., Lu Vinh Q., Piret W., David C. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. P. 291.
- Gueskens G., Baeyens-Volant D., Delaunions G., Lu Vinh Q., Piret W., David C. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. P. 299.
- Lucki J., Rabek J.F., Ranby B., Jiang Y.C. // Polymer. 1986. V. 27. P. 1193.
- Тарафан В.Б., Больбит Н.М., Клинишонт Э.Р., Шелухов И.П., Миличук В.К. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 3. С. 198.
- Berlman I.B. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. New York: Acad. Press, 1971.
- Jaffe H.H., Orchin M. Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy. New York; London: Wiley, 1962.
- Нурмухаметов Р.Н., Волкова Л.В., Белайц И.Л., Пебалк А.В., Маилян К.А., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 4. С. 755.
- Нурмухаметов Р.Н., Волкова Л.В., Пебалк А.В., Маилян К.А., Кирьянова Т.В., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1625.

## Effect of Defects in Molecular Chain on the Luminescent Properties of Polystyrene

R. N. Nurmukhametov, N. V. Ryzhakova, I. L. Belaits, and R. R. Yunyaev

Karpov Institute of Physical Chemistry, State Scientific Center of Russian Federation,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

**Abstract**—Absorption and luminescence emission and excitation spectra were studied for commercial PS of various origin. Its luminescent properties were found to be primarily due to chemical defects in the main polymer chain and to optical impurity centers. Fluorescence of this polymer in the 300–350 nm range is associated with the emission of PS excimers and impurity centers having the structure of styrene and a concentration of 0.3 to 0.03% of that of major repeat units in various samples. The fluorescence band at longer wavelengths with maxima at 338, 350, and 370 nm is determined by the end groups of phenylhexatriene structure which appear in the industrial manufacturing or processing of the polymer. The concentration of these groups was estimated at  $\sim 10^{-6}$  mol/l or lower. The scheme of their formation is discussed.