

УДК 541.64:535.5

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИСТИРОЛА

© 2004 г. Р. Н. Нурмухаметов, А. М. Сергеев, Р. Р. Юняев, С. Н. Илларионова

Федеральное государственное унитарное предприятие

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 02.07.2003 г.

Принята в печать 13.10.2003 г.

Люминесцентными методами изучены термохимические превращения, приводящие к длинноволновому смещению и усилению полос флуоресценции ПС, возбуждаемой вне области собственного поглощения полимера. Показано, что образовавшиеся “примесные” оптические центры испускания в полимере представляют собой полисопряженные фрагменты, которые возникают, как и в случае фотохимических превращений, благодаря дегидрированию определенных участков алифатической цепи полимера. Полосы флуоресценции всех выявленных оптических центров расположены в области 300–500 нм. Возможны два типа полисопряженных фрагментов. Первые появляются при дегидрировании и соответственно росте цепи π-сопряжения в концевой группе. Образование сопряженных фрагментов второго типа связано с дегидрированием дефектных групп цепи полимера.

ПС относится к числу полимеров, которые при нагревании разлагаются. Термическая деструкция ПС становится заметной уже при 200°C, а при температурах выше 280°C начинается деполимеризация, которая в определенных условиях приводит к образованию мономера стирола (~40%) [1]. Наряду с мономером образуются также димеры, тримеры, тетрамеры и некоторые другие продукты. В присутствии кислорода к ним добавляются продукты окисления различного строения.

Представления о процессе термодеструкции ПС опираются на ряд предположений, включающих гипотезу о наличии “ослабленных связей” полимерной цепи [1, 2]. Однако механизм термодеструкции остается недостаточно изученным. Практически ничего не известно о тех термохимических реакциях, которые ведут к изменению строения отдельных звеньев без разрыва основной цепи. В то же время установлено, что фотооблучение полимерной пленки в вакууме или в атмосфере азота приводит к выделению молекулярного водорода и появлению ненасыщенности в полимере [1, 2]. На основе спектроскопических данных был сделан вывод о появлении на некото-

рых участках полимерной цепи сопряженных полиеновых связей [1–5]. Считается, что такие связи образуются и в присутствии молекулярного кислорода, причем их на порядок больше, чем в вакууме [4].

В качестве одного из доказательств возникновения сопряженных связей служит факт появления в спектре флуоресценции фотооблученных пленок [4] и растворов ПС [3] полос с максимумами около 350, 400, 450 и 500 нм. Предположительно эти полосы отнесены к образовавшимся в цепи полиеновым структурам с $n = 2$ (диен), 3 (триен), 4 (тетраен) и 5 (пентаен) соответственно. Однако указанное отнесение не подкреплено убедительными аргументами. Неясен также вопрос: сопряжены ли π-системы бензольных колец и полиеновых групп?

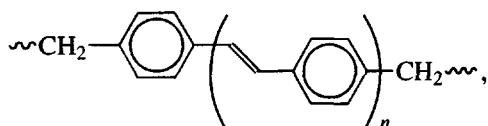
Задача настоящей работы – выяснение термохимических превращений ПС на основе анализа люминесцентных и спектрофотометрических данных. Ожидалось, что в результате термодеструкции, как и в случае фотодеструкции, будут образовываться фрагменты полисопряженных структур в полимерной цепи, о которых можно судить по появлению в спектрах флуоресценции и УФ-поглощения более длинноволновых полос по сравнению с полосами исходного полимера. Ос-

E-mail: nurm@cc.nithi.ac.ru (Нурмухаметов Равиль Нурланович).

нованием для указанного предположения явились данные о термохимических превращениях близкого по строению к ПС поли-*n*-ксилилена (ППК)



Показано, что при УФ-облучении пленок ППК при 77 К [6] и при прогревании в вакууме и на воздухе [7] в спектрах испускания и возбуждения флуоресценции появляются новые полосы, которые были отнесены к образовавшимся полифенилвиниленным фрагментам



где n принимает значения от 1 до 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили, как и в работе [8], промышленные образцы ПС с $M \sim 1 \times 10^5$ Кусковского завода (обозначенные как **К-пленки**) и фирмы "Dow Chemical" (Д-пленки). Для проведения опытов с прогреванием пленки толщиной 200 мкм готовили плавлением гранул полимера при $T \sim 120^\circ\text{C}$ между кварцевыми стеклами с калиброванным зазором. Для проведения термообработки образца пленку вместе с кварцевыми пластинами и ограничивающим калибровочным кольцом вставляли в специальную металлическую ячейку, которую затем помещали в термокамеру. Образцы прогревали в течение 7 ч при 225°C . Термообработанные пленки по периферии (вблизи калибровочного кольца) пожелтели, а в центре остались неокрашенными. Желтые участки пленки визуально не обнаружили в УФ-лучах видимой люминесценции, тогда как центральная часть обладала голубой флуоресценцией. Все спектроскопические исследования выполняли на центральной части пленок.

Спектры испускания и возбуждения люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре "Perkin-Elmer" (модель LS-5), а спектры поглощения – на спектрофотометре "Lambda-9". Все спектральные измерения проводили при комнатной температуре.

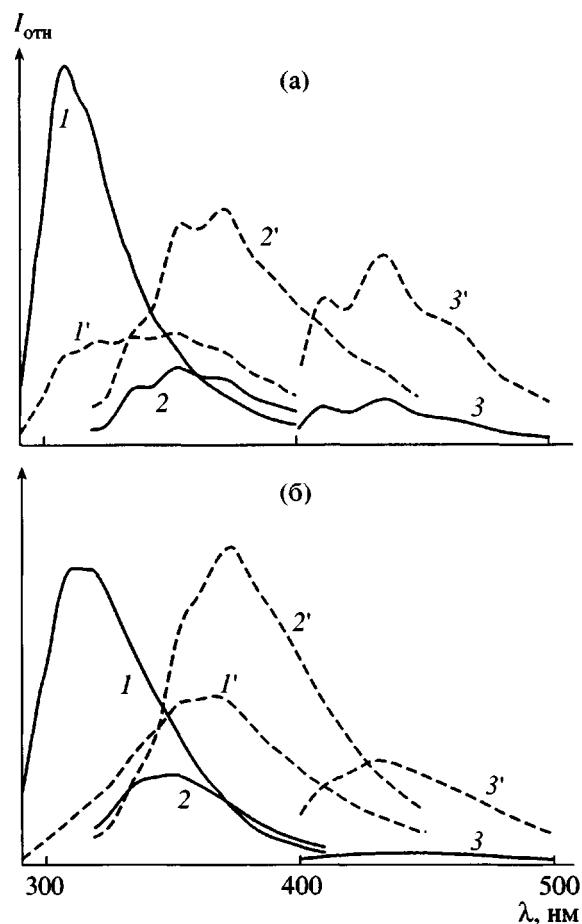


Рис. 1. Спектры испускания флуоресценции К- (а) и Д-пленок (б) до (1–3) и после прогревания (7 ч, 220°C) (1'–3') при возбуждении светом с $\lambda = 280$ (1, 1'), 313 (2, 2') и 384 нм (3, 3').

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уже давно установлено, что технический ПС отличается по люминесцентным свойствам от чистого полимера. Люминесценция технического ПС обусловлена преимущественно примесными оптическими центрами испускания [9–11]. В предыдущей работе [8] было отмечено, что К- и Д-образцы ПС различаются между собой по флуоресцентным свойствам, а также частично были определены структуры содержащихся в них химических дефектов – оптических примесных центров испускания. В настоящей работе изучены спектры флуоресценции, возбуждения, синхронные спектры возбуждения флуоресценции и спектры УФ-поглощения К- и Д-образцов полимера до и после их термической обработки.

При возбуждении флуоресценции непрогретой К-пленки светом 280 нм ее спектр испускания имеет полосу с максимумом на 310 нм (рис. 1а,

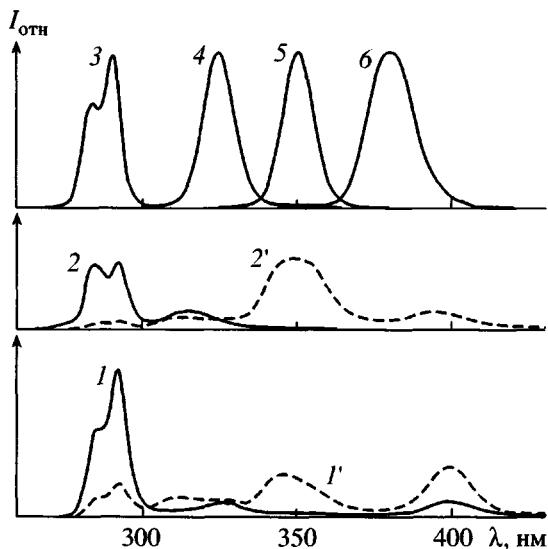


Рис. 2. Синхронные спектры возбуждения флуоресценции ($\Delta\lambda = 10$ нм) для образцов К- (1, 1') и Д-пленок (2, 2') до (1, 2) и после прогревания (7 ч, 220°C) (1', 2'), а также для растворов стиrolа в циклогексане (3), стильбена в хлороформе (4), ДФБД в хлороформе (5) и ДФГТ в хлороформе (6).

кривая 1). Это испускание связано с наличием в полимере следов мономера или дефектов со стирольной структурой [8–10]. Свет с длиной волны $\lambda = 313$ нм возбуждает флуоресценцию, которая характеризуется спектром с максимумами при 338, 355 и 370 нм (рис. 1а, кривая 2). Наконец, возбуждение светом с $\lambda = 384$ нм вызывает испускание, спектр которого имеет максимумы при 410, 436 и 470 нм (рис. 1а, кривая 3). Термообработка существенно меняет флуоресценцию К-пленки. Спектр испускания, возбуждаемого светом 280 нм, значительно расширяется в сторону больших длин волн, а интенсивность полосы с максимумом при 310 нм заметно уменьшается (рис. 1а, кривая 1'). Напротив, интенсивность спектров флуоресценции, возбуждаемой светом 313 и 384 нм, становится значительно больше (кривые 2' и 3' соответственно).

Примерно такие же результаты получены по образцам серии Д (рис. 1б). Отличие состоит в том, что в непрогретой Д-пленке меньше примесных оптических центров испускания, чем в К-пленке. В то же время термообработка стимулирует образование в Д-образцах практически тех же оптических центров, что и в К-образцах.

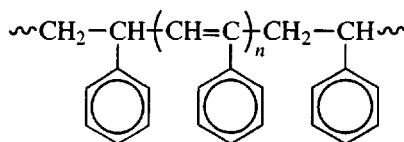
Для выявления всех оптических центров, определяющих люминесцентные свойства исходных и термообработанных образцов ПС, были исследованы их синхронные спектры возбуждения флуоресценции, которые получают при одновременном (синхронном) сканировании спектров возбуждения и спектров испускания с фиксированным сдвигом по длине волны $\lambda_{\text{исп}} - \lambda_{\text{возб}} = \Delta\lambda = \text{const}$ [12]. Когда интенсивность сигнала флуоресценции фиксируется на длине волны возбуждения, спектр называют синхронным спектром возбуждения флуоресценции. Эти спектры были измерены в нашем случае со сдвигом $\Delta\lambda = 10$ нм. При выбранном значении $\Delta\lambda$ в указанных спектрах должны хорошо проявиться те оптические центры испускания, у которых длинноволновая полоса поглощения примыкает к полосе флуоресценции. Другими словами, синхронные спектры флуоресценции будут состоять из полос тех центров, которые характеризуются относительно небольшим стоксовым смещением. В таком спектре не проявятся полосы эксимерной флуоресценции, так как для них имеет место большая величина стоксова смещения ($\Delta\lambda \sim 60$ –80 нм).

Полосы синхронных спектров возбуждения флуоресценции исходных и термообработанных К- и Д-образцов расположены вне области собственного поглощения ПС (рис. 2), а, следовательно, обусловлены примесными оптическими центрами. В непрогретых образцах ими являются следы мономера и химические дефекты полимерной цепи, образовавшиеся либо в процессе получения полимера, либо в результате его переработки. В прогретых образцах к ним добавляются структуры, возникшие вследствие термохимических превращений ПС. Каждой полосе испускания соответствует свой оптический центр; обозначим эти центры в порядке возрастания длины волны полосы в синхронных спектрах: I (максимумы 285 и 290 нм); II (310 нм); III (321 нм); IV (345 и 351 нм) и V (397 нм).

В синхронном спектре исходного К-образца (рис. 2, кривая 1) присутствуют полосы центров I, III и V. В спектре прогретой К-пленки интенсивность полосы центра I уменьшена, полосы центра III не изменились, а полосы центра V увеличились. Вместе с тем в нем появились полосы центров II и IV. Синхронный спектр исходного Д-образца отличен от спектра К-образца (рис. 2, кривая 2). Интенсивность полосы центра I заметно меньше, чем в спектре К-образца, а в области по-

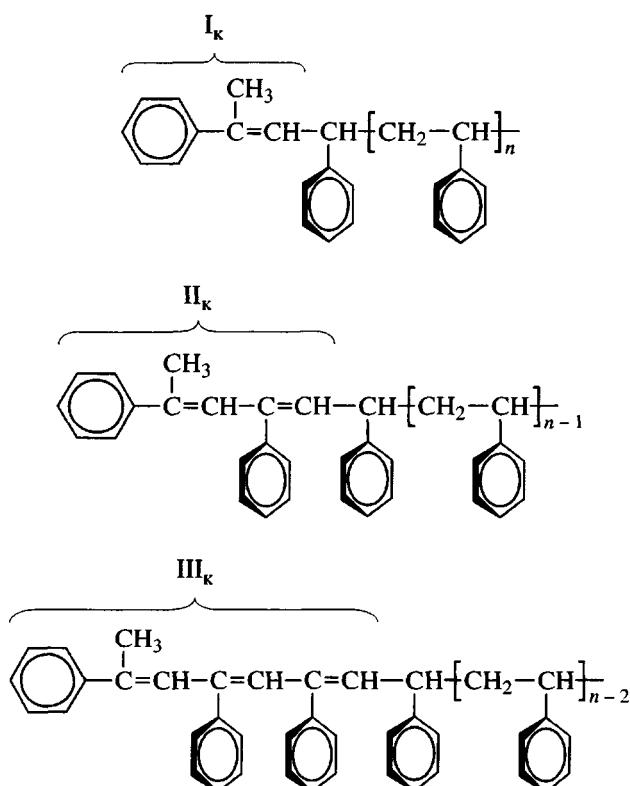
лос центров II и III присутствует широкая полоса. Кроме того, в спектре имеется очень слабая полоса, расположенная в области полосы центра IV, но отсутствует полоса центра V. В спектре прогретого Д-образца интенсивность полосы центра I уменьшена, полосы центров II и III усилены и существенно возросла интенсивность полосы центра IV. Вместе с тем появилась полоса центра V. Важно отметить тот факт, что синхронные спектры термообработанных К- и Д-образцов очень сходны между собой, тогда как спектры исходных образцов заметно различаются.

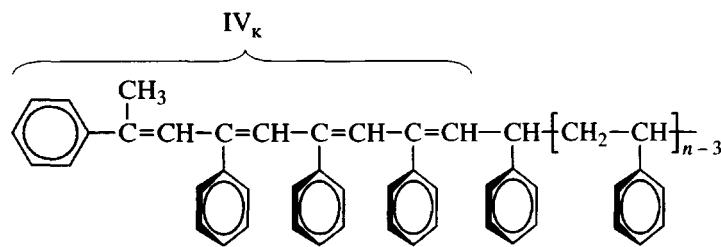
Следующий этап – установление химических структур выявленных оптических центров испускания в К- и Д-образцах полимера. Решение этого вопроса облегчалось тем фактом, что изменения люминесцентных свойств полимера, вызванные термообработкой, оказались сходными с изменениями, инициированными действием УФ-света. Образовавшимся в результате фотохимических превращений ПС оптическим центрам ранее была приписана структура с сопряженными полиновыми связями [1–5]



При этом в работах [4, 5] предполагалось, что полиеновые структуры формируются преимущественно по концевым группам полимерной цепи. Однако, по признанию авторов указанных работ, им не удалось однозначно определить строение оптических центров, ответственных за полосы флуоресценции. Вместе с тем в литературе было высказано предположение о том, что один из образующихся в результате фотопревращений ПС оптический центр испускания может иметь структуру *транс*-стильбена [3].

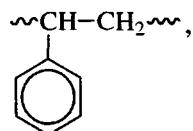
В настоящей работе мы исходили из предположения, что термохимические превращения, приводящие к появлению полос флуоресценции в области 350–500 нм, протекают аналогично фотохимическим. Прогревание полимеров инициирует реакцию дегидрирования основной цепи полимера, что способствует появлению фрагментов с сопряженной системой π -связей. Образующиеся полиеновые цепи оказываются сопряженными с π -системами определенных бензольных колец. Структуры сопряженных систем, возникающие при появлении ненасыщенных связей в концевых группах, были предложены нами в работе [8]:





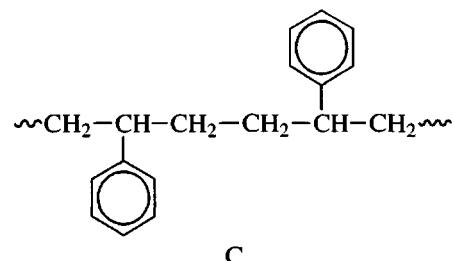
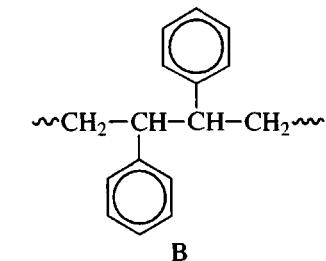
В этих структурах, обозначенных как I_k – III_k , π -электроны бензольного кольца концевой группы сопряжены с π -системой полиеновой цепочки и образуют общую сопряженную систему, тогда как π -системы других бензольных колец не включены в общую систему сопряжения. Последнее объясняется действием стерических факторов, из-за которых бензольные кольца в боковой цепи своими плоскостями расположены перпендикулярно к основной цепи макромолекулы и взаимно параллельно ориентированы. Именно благодаря такой особенности пространственного строения ПС обладает эксимерным свечением [13]. Индекс “ k ” означает то, что образовавшаяся дефектная полисопряженная структура находится в концевой группе. Ниже будет показано, что по своим спектральным характеристикам сопряженные π -системы I_k – IV_k очень сходны с характеристиками оптических центров I–IV.

Выше упоминалось предположение о том, что при фотопревращениях ПС возможно образование полиеновых фрагментов и на внутренних участках полимерной цепи. Среди полиеновых соединений выделяются своей яркой флуоресценцией дифенилполиены. Важно отметить, что флуоресцируют лишь *транс*-изомеры этих молекул, тогда как в *цис*-форме они становятся нефлуоресцирующими. Чтобы выяснить те факторы, при которых появление ненасыщенности в цепи будет способствовать формированию флуоресцирующих фрагментов с дифенилполиеновой структурой, рассмотрим особенности строения макромолекулы ПС. В идеале предполагается, что ее молекулярная цепь состоит из звеньев А



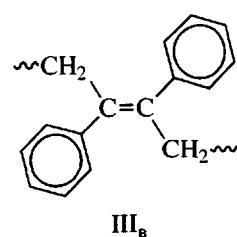
однотипно соединенных – “голова к хвосту” [14]. Структуру такого полимера представляют в виде ...A–A–A–... Но известно, что в цепи ПС возмож-

ны дефектные (аномальные) звенья, связанные с тем, что молекулы стирола могут химически связываться по типу “голова к голове” с образованием звена В и по типу “хвост к хвосту” с образованием структуры С [14]:

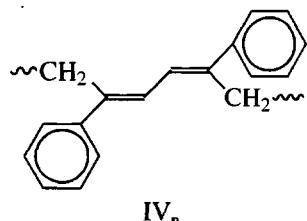


Структуру В можно также представить как $\text{A}'\text{A}$, а структуру С как AA' , где A' – звено, зеркально симметричное А. Тогда полимерную цепь, содержащую дефектное звено В, можно схематически представить как ... $\text{A}'-\text{A}'\text{A}-\text{A}\dots$, а содержащую звено С – как ... $\text{A}-\text{AA}'-\text{A}'\dots$.

В том случае, когда прогревание приводит к дегидрированию фрагмента цепи со структурой В, возникает структура со стильбеновой π -системой



Индекс “в” означает, что образовавшаяся дефектная полисопряженная структура находится во внутренней части полимерной цепи. Аналогичным образом при дегидрировании аномально-го звена С будет возникать структура с дифенилбутадиеновой системой π -связей



Подходящими моделями для хромофорных групп структур I_k – III_k являются фенилполиены $\text{Ph}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$, спектры УФ-поглощения которых известны [15], а для структур III_b и IV_b – дифенилполиены $\text{Ph}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{Ph}$, спектры УФ-поглощения и флуоресценции которых также достаточно хорошо изучены [15–18]. Нами были измерены спектры поглощения, флуоресценции и синхронные спектры возбуждения флуоресценции растворов стильбена, дифенилбутадиена (**ДФБД**) и дифенилгексатриена (**ДФГТ**) в хлороформе. Синхронные спектры этих растворов приведены на рис. 2. Максимумы полос УФ-поглощения и флуоресценции указаны в таблице. Из нее видно, что соединение ряда фенилполиенов и ряда дифенилполиенов образуют пары со сходными спектральными характеристиками поглощения: фенилгексатриен (**ФГТ**)–стильбен, фенилоктатраен (**ФОТ**)–ДФБД.

Использование не одного, а нескольких типов флуоресцирующих модельных соединений при обсуждении экспериментальных данных о термохимических превращениях ПС продиктовано следующими соображениями. Во-первых, изменения спектральных характеристик полимера, связанные с этими превращениями, сходны с теми, которые ранее были выявлены при фотохимических реакциях ПС. Для интерпретации последних уже выдвигались предположения об образовании полисопряженных структур как в концевых группах, так и на внутренних участках полимерной цепи. Во-вторых, на основе данных ЯМР-спектроскопии установлено наличие в макромолекуле ПС дефектных (аномальных) звеньев, образованных по типу “голова к голове” [19]. Дегидрирование такого звена приводит к образованию хромо-

Спектральные характеристики оптических центров и модельных соединений

Центры и модели	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$, нм (ϵ_λ , л/моль см)	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм
III* ФГТ [15]	302; <u>312</u> ; 325 296; <u>308</u> ; 324 ($\epsilon_{308} = 56200$)	338; <u>355</u> ; 370 –
Стильбен**	288; <u>298.5</u> ; 310; 322 ($\epsilon_{298.5} = 27400$)	337; <u>352</u> ; 367
IV* ФОТ [15]	320; <u>332</u> ; 354 318; <u>332</u> ; 354 ($\epsilon_{332} = 89100$)	355; <u>375</u> ; 390 –
ДФБД**	319.4; <u>333</u> ; 350.8 ($\epsilon_{333} = 53300$)	360.3; <u>379.5</u> ; 399.2
V*	367; <u>384</u> ; 397	412; <u>436</u> ; 460
ДФГТ**	340.8; <u>357.4</u> ; 377.3 ($\epsilon_{354.4} = 82000$)	407.5; <u>428.5</u> ; 451

Примечание. Подчеркнуты основные максимумы.

* Максимумы полос поглощения определены из спектров возбуждения.

** Растворы в хлороформе.

фора, π -система которого совпадает с системой родоначальника дифенилполиенового ряда – стильбена. В-третьих, спектроскопические данные служат лишь косвенным аргументом при идентификации химических структур путем подбора близких по спектральным свойствам модельных соединений. Поэтому в случае наличия нескольких модельных структур с близкими спектральными характеристиками, образование каждой из которых нельзя исключать, они все должны быть приняты во внимание.

Выше отмечалось, что оптическому центру I соответствует структура со стирольным хромофором. Им могут быть как следы мономера стирола в полимере [9, 10], так и концевые группы со структурой I_k [8]. Дополнительным доводом в пользу такого отнесения служит сходство полосы синхронного возбуждения флуоресценции раствора стирола с полосой центра I в синхронных спектрах К- и Д-образцов (рис. 2). К оптическому центру II были отнесены полосы 325 и 335 нм, появляющиеся в спектре флуоресценции при возбуждении светом 300 нм, а также полоса поглощения 305 нм, выявленная по спектру возбуждения. Последняя близка структурной полосе поглощения раствора дифенилбутадиена (**ФБД**),

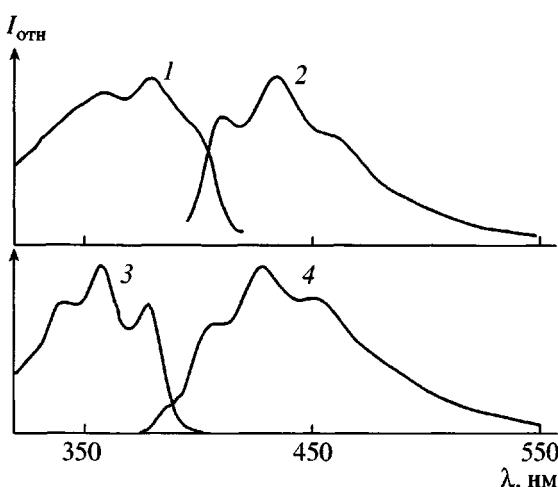


Рис. 3. Спектры возбуждения (1, 3) и испускания флуоресценции (2, 4) оптического центра V (1, 2) и раствора ДФГТ в хлороформе (3, 4).

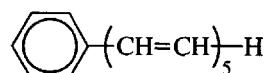
имеющей максимумы при 302, 290 и 268 нм [15]. На этом основании центру II приписана структура Π_k . К сожалению, данных о флуоресценции ФБД и более длинных фенилполиенов в литературе найти не удалось.

Более обстоятельно установлены спектральные характеристики оптического центра III. Его спектр флуоресценции имеет грубую колебательную структуру. В таблице приведены положения максимумов полос испускания и полос поглощения центра III, а также спектральные характеристики модельных соединений – ФГТ и стильбена. На основании сходства абсорбционных свойств модельного соединения ФГТ и оптического центра III последнему ранее была приписана структура III_k [8]. Вместе с тем выяснилось, что близкими спектральными характеристиками поглощения обладает и стильбен (таблица). Из таблицы видно, что сходны также спектры флуоресценции центра III и раствора стильбена, а их полосы в спектрах синхронного возбуждения практически совпадают (рис. 2). Отсюда следует, что содержащиеся в изученных технических образцах ПС центры III являются дефектными структурами полимера, которые могут иметь строение и типа III_k, и типа III_r.

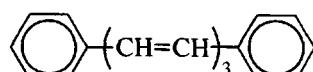
Концентрация оптического центра IV заметно возрастает в термообработанных образцах К- и Д-пленок (рис. 1, 2). Спектральные характеристики этого центра сопоставлены в таблице с характеристиками модельных соединений. Из нее видно,

что центр IV и соединения ФОТ и ДФБД обладают сходными полосами поглощения. Совпадают по положению и максимумы полос флуоресценции центра IV и раствора ДФБД. (Данных о флуоресценции ФОТ найти не удалось.) Как и в случае центра III, можно с достаточной степенью уверенности приписать центру IV структуру типа IV_k и IV_w .

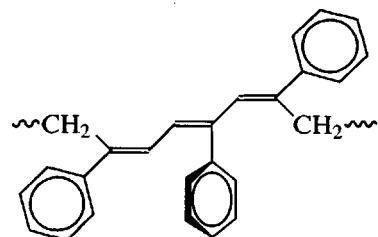
Задача идентификации структуры оптического центра V оказалась более трудной. К сожалению, не удалось найти данных о поглощении и флуоресценции 1-фенилдекапентаена (**ФДП**)



Сопоставление спектральных характеристик оптического центра V и модели – дифенилгексатриена (ДФГТ)



показало, что имеет место значительное различие в положении их полос поглощения. Вместе с тем полосы флуоресценции ФДП и ДФГТ оказались довольно сходными (рис. 3). Термохимическая реакция дегидрирования фрагмента цепи ...АА'-А'-... может привести к образованию структуры, близкой по строению к ДФГТ:



Различие в положении полос поглощения (возбуждения) ДФГТ и оптического центра V (таблица) может быть вызвано следующим. Для молекулы ДФГТ, обладающей симметрией C_{2h} , характерно большое стоксово смещение [17, 18]. Оно обусловлено тем, что полоса флуоресценции определяется $S_1^* \rightarrow S_0$ -переходом, тогда как полоса поглощения связана с переходом $S_0 \rightarrow S_2^* (^1B_u)$. Переход $S_0 \rightarrow S_1^* (^1A_g)$ запрещен по симметрии и не проявляется в спектре поглощения в виде са-

мостоятельной полосы [17]. В то же время структура центра V обладает более низкой симметрией и поэтому его переход $S_0 \rightarrow S_1^*$ не запрещен по симметрии. Соответствующая данному переходу полоса поглощения расположена в области больших длин волн по сравнению с полосой $S_0 \rightarrow S_2^*$ перехода ДФГТ. Для центра V имеет место обычна величина стоксова сдвига.

На рис. 4 приведены результаты спектрофотометрии К- и Д-пленок, свидетельствующие об увеличении оптической плотности в области 280–400 нм по мере их прогревания. В спектрах УФ-поглощения прогретых пленок полосы фенил- и дифенилполиеновых фрагментов не выделяются столь четко, как в спектрах флуоресценции. Одной из причин может быть то, что в результате термохимических превращений образуются как флуоресцирующие сопряженные фрагменты (*транс*-изомеры), так и нефлуоресцирующие, к числу которых относятся, в частности, *цикло*-изомеры. Тем не менее по спектрам поглощения можно ориентировочно оценить концентрацию флуоресцирующих оптических центров в прогретых полимерных пленках. В термообработанных образцах ПС содержание дефектных звеньев III и IV типов в ~3–5 раз больше, чем в исходных образцах, и составляет 0.01% по отношению к числу нормальных звеньев. Содержание дефектных групп V в прогретых пленках на порядок меньше, чем групп III и IV.

Таким образом, изучение термохимических превращений ПС люминесцентными методами позволило установить, что они приводят к образованию на некоторых участках полимерной цепи флуоресцирующих полисопряженных фрагментов как результат дегидрирования алифатической цепи полимера. Эта реакция происходит как в концевых группах, так и во внутренней части цепи. В последнем случае флуоресцирующие структуры будут образовываться при дегидрировании дефектных звеньев цепи, возникших в процессе полимеризации молекул стирола по типу “голова к голове” или “хвост к хвосту”. Моделями полисопряженных фрагментов, образованных из дефектных звеньев, являются дифенилполиены, а образованных в концевых группах – фенилполиены.

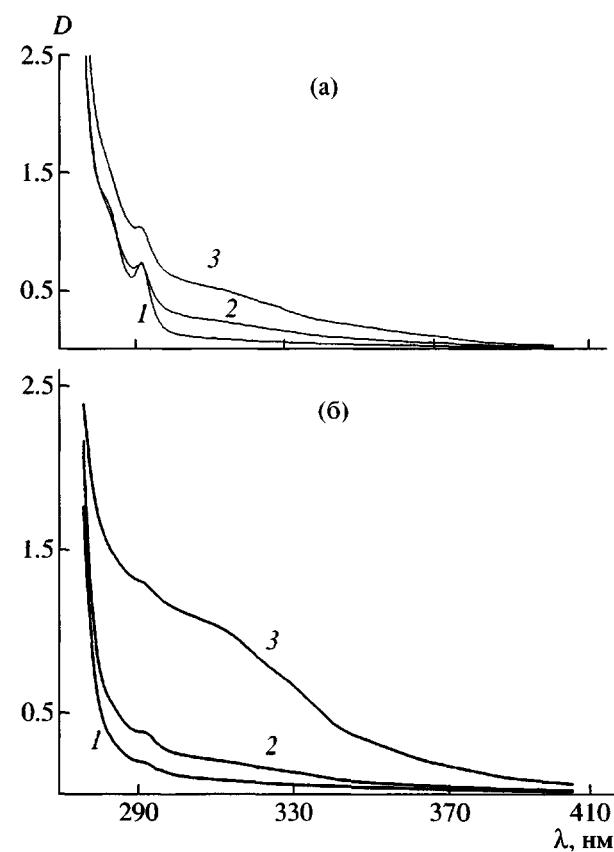


Рис. 4. Спектры УФ-поглощения К- (а) и Д-пленок (б) до (1) и после прогревания ($T = 220^\circ\text{C}$) в течение 3 (2) и 7 ч (3). D – оптическая плотность.

Благодаря термохимическим превращениям с образованием полисопряженных фрагментов определенной структуры полимер приобретает способность флуоресцировать в области 300–500 нм, а также заметно поглощать в области 280–400 нм. Возможно, что рост оптической плотности в указанной области, вызванный образованием полисопряженных структур, является одной из причин снижения светового выхода пластмассового сцинтилятора на основе ПС при поглощении большой радиационной дозы [20]. Появляющаяся в результате фото- и термодеструкции полимера желтая окраска связана не с полисопряженными фрагментами, а с нефлуоресцирующими кислородосодержащими продуктами окисления ПС.

В заключение необходимо отметить, что предложенная в настоящей работе интерпретация образования флуоресцирующих структур носит предположительный характер, так как полученные спектральные данные служат лишь косвенными аргументами для суждения о строении про-

дуктов термохимических превращений ПС. Для получения более полных доказательств необходимы исследования с привлечением методов ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также жидкостной хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
2. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
3. Lucki J., Rabek J.F., Ranby B., Jiang Y.C. // Polymers. 1986. V. 27. № 8. P. 1193.
4. Gueskens G., Baeyens-Volant D., Delaunions G., Lu-Vinh Q., Piret W., David C. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. P. 291.
5. Gueskens G., Baeyens-Volant D., Delaunions G., Lu-Vinh Q., Piret W., David C. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. P. 299
6. 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.
7. 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.
8. Нурмухаметов Р.Н., Рыжакова Н.В., Белайц И.Л., Юняев Р.Р. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 9. С. 1586.
9. Basile L.J. // J.Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2204.
10. Polymers Photophysics/Ed. by Philips D. London; New York: Chapman and Hall, 1985. P. 437.
11. Барашков Н.Н., Сахно Т.В. Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1992.
12. Романовская Г.И. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 2. С. 198.
13. Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988.
14. Коршак В.В. Разновненность полимеров. М.: Наука, 1977.
15. Jaffe H.H., Orchin M. Theory and Applications of Ultra-violet Spectroscopy. New York; London: Wiley, 1962.
16. Berlman I.B. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. New York: Acad. Press, 1971.
17. Никитина А.Н., Васильева И.А. // Оптика и спектроскопия 1985. Т. 59. № 1. С. 108.
18. Богданов В.Л., Евдокимов А.Б., Столбова О.В. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. № 1. С. 112.
19. Bongerter F., Serafini S., Pino P., Vogl O. // Makromol. Chem., Rapid Commun., 1981. V. 2. P. 109.
20. Сурин Н.М., Некрасов В.В., Кузнецов А.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 256.

Luminescent Analysis of Thermochemical Transformations in Polystyrene

R. N. Nurmukhametov, A. M. Sergeev, R. R. Yunyaev, and S. N. Illarionova

Federal State Unitary Enterprise, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow 105064 Russia

Abstract—Thermochemical transformations leading to a long-wave shift and amplification of fluorescence bands in polystyrene excited outside the range of its intrinsic absorption are studied by luminescent methods. The “extrinsic” emission centers formed in the polymer are shown to be represented by conjugated double-bond sequences, which, just as in the case of photochemical transformations, emerge due to dehydration of certain portions of the aliphatic polymer chain. The fluorescence bands of all the revealed optical centers lie in the 300–500 nm range. Two types of conjugated double-bond sequences are possible. Fragments of the first type appear as a result of dehydration and consequent extension of the π -conjugation chain in the terminal group. The formation of conjugated fragments of the second type is due to dehydration of defective groups in the polymer chain.