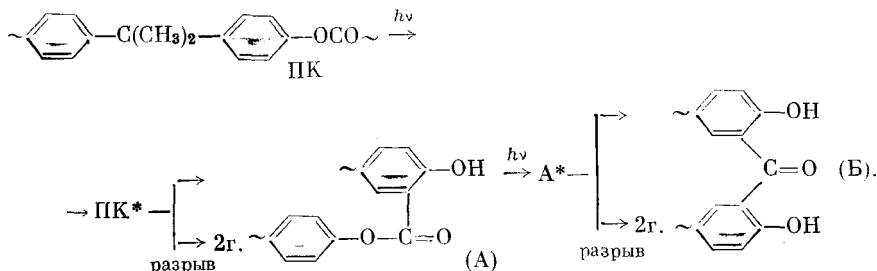


Ю. А. МИХЕЕВ, В. П. ПУСТОШНЫЙ, Д. Я. ТОПТЫГИН

**ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ФОТОЛИЗОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИКАРБОНАТА ОТ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА ДЕЙСТВУЮЩЕГО У.-Ф. СВЕТА**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 8 VII 1974)

Действие у.-ф. света на твердый поликарбонат (ПК) приводит к уменьшению его молекулярного веса и пожелтению (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). До сих пор в литературе окрашивание ПК объясняли только образованием салицилатных А ( $\lambda_{\max}$  240, 320 нм) и диоксибензофеноновых Б ( $\lambda_{\max}$  260, 350 нм) структур в реакциях фотоперегруппировки Фриса:



Предполагалось (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), что радикалы разрыва макромолекул, образующиеся параллельно актам фотоперегруппировки, не участвуют в окрашивании ПК. Нами обнаружена зависимость спектральных изменений ПК от условий освещения и установлено, что ПК может окрашиваться как путем реакций фотоперегруппировки, так и путем свободнорадикальных реакций.

ПК с  $M_n \approx 30000$  очищали от примесей осаждением из метилхлоридного раствора воднометанольной смесью и последующим отмыванием осажденного полимера чистым метанолом. Пленки ПК толщиной 13 мкм готовили из раствора в метилхлориде, освещали лампой ДРШ-500 в стандартных кварцевых кюветах в атмосфере  $\text{CO}_2$  и на воздухе при 10°. Интенсивность активного нефильтрованного света составляла  $\approx 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Спектры записывали на приборе «Specord UV Vis». Характеристики светофильтров (рис. 1): I — кварцевая кювета (5 см длины), заполненная хлором, выделяет свет  $\lambda < 280 \text{ нм}$ , II — стекло БС-4, пропускает свет  $\lambda > 290 \text{ нм}$ , III — составлен из I и стекла УФС-2, выделяет полосу  $\lambda \approx 270 \text{ нм}$ .

Из рис. 2, 3 видно, что форма спектра поглощения продуктов фотолиза ПК и характер изменения оптической плотности *D* во времени зависят от выбора светофильтра. В частности, с фильтром I наблюдается рост известных из литературы полос поглощения структур А и Б с  $\lambda$  320 и  $\lambda$  350 нм (<sup>1-3</sup>). С фильтром III долгое время наблюдается возрастание

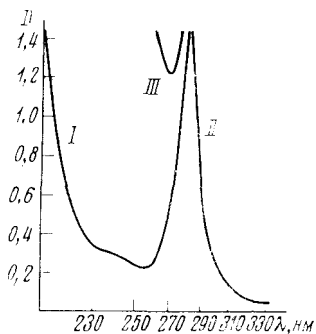


Рис. 1. Спектры поглощения светофильтров

полосы  $\lambda$  320 нм, принадлежащей структуре А. Освещение ПК светом  $\lambda > 290$  нм (фильтр II) тоже приводит к его сильному пожелтению, но при этом регистрируются иные спектры поглощения: бесструктурные и простирающиеся далее 500 нм (рис. 2Б).

Процесс окрашивания ПК длинноволновым светом  $\lambda > 290$  нм резко отличается от процесса окрашивания светом  $\lambda < 280$  нм не только формой спектров и видом кривых  $D(t)$ , но и способностью значительно тормозиться при замене атмосферы  $\text{CO}_2$  воздухом. Влияние воздуха незначительно в том случае, когда наблюдается возрастание «чистой» полосы салицилатных групп  $\lambda$  320 нм, так как реакции фотоперегрушировки Фриса нечувствительны к воздуху (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>). По этой же причине наблюдается заметное проявление полос поглощения структур А и Б под действием света  $\lambda < 280$  нм, в случае, когда воздух несколько тормозит окрашивание ПК в области 280—310 нм и на самом длинноволновом участке спектра (рис. 2А). Ингибирование процесса окрашивания ПК воздухом, наблюдаемое в начале освещения и особенно ярко выраженное в случае фотоллиза светом  $\lambda > 290$  нм, не может быть обусловлено дезактивацией фотовозбужденных молекул ПК кислородом:  $\text{ПК}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{ПК} + \text{O}_2^1$ , так как скорость образования салицилатных групп по реакции  $\text{ПК}^* \rightarrow \text{А}$  практически не меняется в присутствии  $\text{O}_2$ . Кроме того, дезактивация  $\text{ПК}^*$  кислородом не может привести к наблюдаемому ускорению окрашивания в ходе дальнейшего освещения на воздухе (рис. 2Б, 3Б).

Спектры поглощения, регистрируемые на воздухе на стадии быстрого окрашивания, мало отличаются от спектров, полученных в  $\text{CO}_2$  (рис. 2Б). Но появление этой стадии не связано с израсходованием  $\text{O}_2$ , растворенного в пленке, так как периодические остановки с длительным выдерживанием образцов на воздухе между периодами освещения не влияют на появление ускорения.

Ранее в работе (<sup>5</sup>) была зарегистрирована похожая кинетическая картина превращения ПК на воздухе под действием света ртутной лампы с люминесцентным покрытием: период очень медленного изменения индекса пожелтения и системы и.-к. полос поглощения ПК сменялся в ходе освещения периодом их быстрого изменения. К сожалению, автор оставил без внимания этот интересный результат.

Обнаруженное влияние спектрального состава света и воздуха на изменение спектров поглощения ПК нельзя объяснить окрашиванием только за счет реакций фотоперегрушировки. По-видимому, свободно-радикальные превращения также вносят определенный вклад в процесс фотохимического окрашивания ПК. Мы полагаем, что воздух влияет именно на свободно-радикальные реакции этого процесса.

Свободно-радикальный путь превращений ПК наиболее ярко проявляется в условиях фотоллиза светом  $\lambda > 290$  нм. В инертной атмосфере окрашивание развивается интенсивно с самого начала освещения. Наблюдаемый на воздухе период торможения окрашивания можно объяснить окислением промежуточных радикалов и образованием перекисных соединений с менее интенсивным поглощением, чем у конечных продуктов, ответственных за окраску. Период ускоренного окрашивания (рис. 3) в условиях насыщенности пленок кислородом соответствует развитому фоторазложению перекисей с образованием активных радикалов, которые уже не взаимодействуют с  $\text{O}_2$ , но реагируют с ПК.

Если процесс действительно протекает с участием перекисей в условиях воздушной атмосферы, они должны стать дополнительным инициатором окрашивания после замены воздуха инертной атмосферой. Данные рис. 3Б подтверждают появление дополнительного временного источника окрашенных продуктов при замене воздуха углекислым газом.

Окрашивание ПК с такими же спектрами поглощения, как со светом  $\lambda > 290$  нм, наблюдается при термическом разложении в ПК перекиси бензоила на воздухе и в  $\text{CO}_2$  (<sup>6</sup>). По-видимому, радикалы, генерируемые:

у.-ф. светом в ПК, индуцируют превращения макромолекул так же, как и радикалы распавшейся перекиси бензоила (6).

Природа продуктов фотолиза ПК, ответственных за спектры рис. 2Б, в настоящее время неизвестна. Можно лишь отметить, что приведенные спектры больше соответствуют поглощению полисопряженных структур, чем поглощению продуктов взаимодействия алкильных, фенильных, карбонильных и феноксильных радикалов ПК между собой.

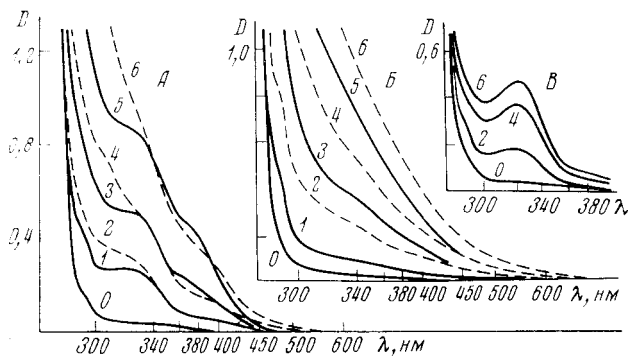


Рис. 2. Изменение спектров поглощения пленок ПК при освещении их через светофильтры I (А), II (Б), III (В) на воздухе (1, 3, 5) и в атмосфере  $\text{CO}_2$  (2, 4, 6). Время освещения в минутах: А: 0—0; 1, 2—2; 3, 4—10; 5, 6—80; Б—1—60; 2—50, 3—135, 4—100, 5—210, 6—190; В: 2—120, 4—420, 6—640

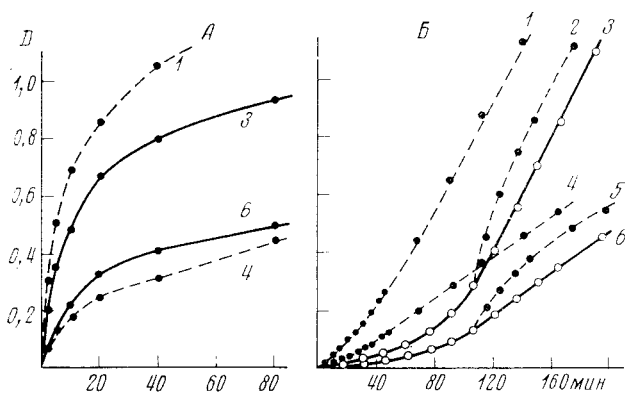


Рис. 3. Изменение оптической плотности  $D$  на длине волны 305 нм (1—3) и 355 нм (4—6) для А и Б (рис. 2) в атмосфере  $\text{CO}_2$  (1, 4); в  $\text{CO}_2$  после 105 мин. освещения на воздухе (2, 5); на воздухе (3, 6)

В заключение отметим, что различие вида кривых  $D(t)$ , наблюдаемое для коротковолнового и длинноволнового света (рис. 3), связано с различием в распределении плотности поглощенного света по толщине пленки. В условиях наших опытов интенсивность поглощения света обоих диапазонов была примерно одинаковой, но коротковолновый свет поглощался почти полностью в поверхностном слое  $\approx 3$  мкм и создавал окрашенные продукты с значительно большей локальной концентрацией, чем свет  $\lambda > 290$  нм, который поглощался равномерно по всей толщине образца.

Интересно, что при фотолизе ПК полным светом лампы ДРШ-500 не было обнаружено такой резкой зависимости процесса окрашивания от состава атмосферы, как в случае действия только длинноволновой компо-

ненты излучения лампы. При этом вид спектров поглощения и кривых  $D(t)$  качественно соответствовал действию только коротковолнового света  $\lambda < 280$  нм (рис. 2А, 3А). По-видимому, быстрое накопление окрашенных продуктов под действием коротковолнового света в поверхностном слое может в значительной степени замаскировать процесс окрашивания, иницированный длинноволновой компонентой во всей массе вещества пленки.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
4 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> D. Bellus, P. Hrdlovic, Z. Manasek, J. Polymer Sci., v. B4, 1 (1966). <sup>2</sup> A. Davis, J. H. Golden, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., v. C3 (1), 49 (1969). <sup>3</sup> J. S. Humphrey jr., A. R. Shultz, D. B. Jacquiss, Macromol., v. 6, 305 (1973). <sup>4</sup> G. M. Coppinger, E. R. Bell, J. Phys. Chem., v. 70, 3479 (1966). <sup>5</sup> Th. J. Gedemer, Appl. Spectroscopy, v. 19, 144 (1965). <sup>6</sup> Ю. А. Михеев, О. А. Лебнева, Д. Я. Тонтыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1313.