

СВЕТОВОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

I. КИНЕТИКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ СВЕТА РАЗЛИЧНЫХ
ДЛИН ВОЛН. КВАНТОВЫЙ ВЫХОД СВЕТОВОГО РАЗРУШЕНИЯ*М. И. Фролова, А. В. Рябов*

Световое старение является одной из главных причин разрушения изделий из полимерных материалов в условиях эксплуатации.

Широкое применение пластических масс в различных отраслях народного хозяйства в качестве покрытий, заменителей металлов, деталей остекления и других изделий приводит к необходимости детального изучения физико-химических процессов, обусловливающих старение, и выявления путей его предотвращения.

Важными разделами в изучении общего вопроса светового старения полимеров являются: 1) определение области длин волн света, оказывающих влияние на полимерный материал, и 2) оценка квантового выхода светового разрушения.

Основное положение фотохимии утверждает, что излучение может оказывать влияние на вещество лишь в том случае, если оно способно абсорбировать падающую энергию. Полимерные материалы, в зависимости от их состава и строения, поглощают лучи в различных спектральных областях, в которых соответственно и претерпевают старение [1—9]. Особенно большое число работ посвящено световому старению каучуков, обзор которых представлен в книге Кузьминского и др. [10].

Величина квантового выхода световой реакции может дать непосредственные указания на характер протекающих процессов. Существенную роль при этом играет присутствие кислорода [7, 11, 12].

Из литературных данных [13, 14] известно, что полиметилметакрилат поглощает ультрафиолетовый свет до 3300 Å; поэтому следовало ожидать, что действие ультрафиолетового света на данный полимер вызовет фотохимические реакции.

Нами исследовалась кинетика газовыделения при облучении полиметилметакрилата светом различных длин волн и квантовый выход светового разрушения. Все опыты проводились в отсутствие кислорода.

Экспериментальная часть

Опыты по изучению кинетики газовыделения полиметилметакрилата при облучении светом различных длин волн проводились на порошке полиметилметакрилата, полученном из производственного листового органического стекла. Стружка листового органического стекла растворялась в ацетоне, полимер высаживался водой; такая операция проводилась трижды. Высушенный полимер измельчался в фарфоровой ступке и просеивался через сито. Для опытов брался порошок полиметилметакрилата с линейными размерами частиц в интервале от 0,5 до 1 мм.

Облучение полимера проводилось в кварцевой пробирке диаметром 25 мм и длиной 25 см, которая присоединялась при помощи шлифа к цельnopаянной высоковакуумной установке, снабженной манометром Мак-

Леода. В каждом опыте для облучения бралось 5 г полимера. Порошок помещался в пробирку и распределялся в ней по длине в 20 см под углом естественного откоса. Объем системы при проведении этих опытов был постоянным. Температура опытов $25 \pm 0,5^\circ$.

Для оценки интенсивности ультрафиолетового излучения различных длин волн применялся термостолбик, откалибранный в единицах вольт/вatt с точностью до 10%, показания э.д.с. которого снимались при помощи потенциометра постоянного тока типа ПП. Термостолбик

устанавливался на уровне средней части пробирки, и э.д.с. его во всех опытах по изучению действия ультрафиолетового света различных длин волн была постоянной.

Постоянство освещенности при облучении светом различных длин волн достигалось перемещением источника света — ртутной лампы ПРК-2 (излучение в ультрафиолетовой области от 2483 до 3663 Å). На лампу ПРК-2 давалось стабилизированное напряжение (стабилизатор напряжения СН-2).

В качестве фильтров использовалось силикатное стекло толщиной 5 м.м., которое хорошо пропускает видимый свет, но задерживает лучи вблизи 3500 Å, и стекло «Пирекс», прозрачное для волн примерно до 3000 Å.

Перед каждым опытом система проверялась на герметичность, после чего порошок полиметилметакрилата откачивался до давления порядка 10^{-6} м.м. рт. ст. в течение 25—30 час. Обезгаживание считали достаточным, если в отключенной от насосов системе давление не увеличивалось после двухчасовой проверки. По окончании вакуумирования порошкообразный полимер подвергался облучению. При определении квантового выхода, который рассчитывался по количеству выделившихся газообразных продуктов, облучению подвергались не порошки, а пленки полимера. Пленки полиметилметакрилата получались растворением трижды переосажденного полимера в бензоле, выливанием этого раствора на строго горизонтальную поверхность силикатного стекла и медленным удалением растворителя испарением.

Для испытания брались пленки толщиной 0,08—0,09 м.м., в качестве светофильтра применялся 15-м.м. слой водного раствора хромата калия и паранитрозодиметиланилина [15], залитый в кюветку с плоскопараллельными стеклами УФС-2, практически не пропускающими инфракрасное излучение.

Пленка полиметилметакрилата помещалась в кварцевую пробирку, тщательно откачивалась в высоком вакууме, а затем подвергалась облучению. При помощи термостолбика определялась освещенность на уровне расположения пленки и за пленкой. Определялось соответственно и давление газа в системе при помощи манометра Мак-Леода.

Результаты эксперимента

В таблице приведены данные по газовыделению при облучении полиметилметакрилата ультрафиолетовым светом различных длин волн. Эти же данные представлены на рисунке в виде графиков зависимости давления выделяющихся газов от времени.

Характеристика фотолиза полиметилметакрилата под влиянием ультрафиолетового облучения

Время облучения, мин.	Давление выделяющихся газов при облучении в м.м. рт. ст. $\cdot 10^3$		
	без фильтра	с силикатным стеклом	с стеклом «Пирекс»
0	0	0	0
10	7,27	0,1	0,6
20	14,3	0,3	1,6
30	19,8	0,3	2,6
40	26,2	0,3	3,1
50	34,6	0,6	4,1
60	37,1	0,6	4,4

Из таблицы и графика видно, что выделение газообразных продуктов, указывающее на наличие фотолитических процессов, происходит при облучении полиметилметакрилата ультрафиолетовым светом с длинами волн менее 3500 Å. Заметного увеличения давления газов в системе при облучении полиметилметакрилата светом с длинами волн более 3500 Å не наблюдается. Следует отметить, что выделение газообразных продуктов прекращается сразу после выключения источника света.

Квантовый выход рассчитывался по числу молей образовавшегося газа на основной моль полимера и по количеству квантов, поглощенных молем полимера. Число молей образовавшегося газа на основной моль полимера составляет $0.9 \cdot 10^{-5}$. Количество квантов, поглощенных одним молем полимера, равно $0.24 \cdot 10^{-23}$. Квантовый выход для лучей с длиной волны 3030 — 3130 Å равен $0.23 \cdot 10^{-3}$.

Приводимые в настоящей работе результаты измерений представляют среднее арифметическое из 4—5 определений, отклонения отдельных определений от среднего значения составляют не более 5 %.

В заключение выражаем благодарность академику В. А. Каргину за ценные советы по организации и проведению данной работы.

Выводы

- Показано, что фотолиз полиметилметакрилата происходит при облучении ультрафиолетовым светом с длинами волн менее 3500 Å.
- Рассчитан квантовый выход фоторазрушения полиметилметакрилата по выделению летучих продуктов, равный $0.23 \cdot 10^{-3}$.
- Низкий квантовый выход и прекращение газовыделения после выключения источника света позволяют предположить ионной характер фотолиза полиметилметакрилата при облучении в вакууме.

Поступила в редакцию
15 IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

- A. W. Pross, R. M. Black, J. Soc. Chem. Ind., 69, 113, 1950.
- A. E. Mai bauer, C. E. Myers, Trans. Electrochem. Soc., 90, 449, 1946.
- L. A. Matheson, R. P. Boyer, Ind. Eng. Chem., 44, 867, 1952.
- G. P. Mack, Kunststoffe, 43, 94, 1953.
- E. Triliber, W. Felbinger, Papier, 7, 13, 1953.
- R. L. Tichener, J. Polym. Sci., 1, 217, 1946.
- H. F. Lanner, W. K. Wilson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 958, 1949.
- G. S. Egerton, J. Soc. Dyers Colourist., 65, 769, 1949.
- L. Bateman, Trans. Faraday Soc., 42, 266, 1946.
- A. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, М., 1957.
- E. J. Hart, M. S. Matheson, Rubber Chem. and Technol., 21, 639, 1948.
- А. Ф. Постовская, А. С. Кузьминский, Ж. физ. химии, 25, 863, 1951.
- H. Bauer, Plaste Kautsch, 2, 197, 1955.
- J. W. Goodwin, Trans. Faraday Soc., 34, 1239, 1938.
- B. L. Гинзбург, Светофильтры, М.—Л., 1936.

THE LIGHT AGING OF POLYMETHYLMETHACRYLATE

I. KINETICS OF GAS EVOLUTION AS AffECTED BY LIGHT OF VARYING
WAVELENGTH. THE QUANTUM YIELD OF PHOTODEGRADATION*M. I. Frolova, A. V. Ryabov*

S u m m a r y

It has been shown that photolysis of polymethylmethacrylate takes place on irradiation with ultraviolet light of wavelength less than 3500 Å. The quantum yield of the photodegradation process calculated on the basis of the volatiles evolved has been found to equal $0.23 \cdot 10^{-3}$. The low quantum yield and the breaking off of gas evolution after shutting off the light source leads to the assumption of a non-chain character of photolysis of polymethylmethacrylate irradiated in vacuum.