

УДК 678.746:678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ  
ПРИ ФОТООКИСЛЕНИИ ПОЛИСТИРОЛА

*К. А. Лейтман, П. И. Селиванов, А. Ф. Луковников,  
Э. И. Кириллова*

Решение задач практической стабилизации полимеров в значительной степени зависит от исследования поведения и механизма действия стабилизаторов. Поэтому в последние годы в литературе появляются в нарастающем количестве сообщения, посвященные исследованиям различных стабилизаторов или их систем. Однако сказанное в основном относится к стабилизаторам термических или термоокислительных процессов и лишь в незначительной степени к светостабилизаторам. Относительно последних имеются патентные данные [1], в которых, как правило, не содержится сведений о химизме или механизме их действия. В некоторых [2, 3] сообщениях механизм действия светостабилизаторов сводится к поглощению вредной УФ-радиации. Также слабо представлены в литературе данные о фотоокислении полимеров, содержащих светостабилизаторы.

В этой работе мы рассматриваем стабилизирующее действие 2-(2'-окси-5-метилфенил)бензтиазола (ОМБТ) и 2-окси-4-метоксибензофенона (ОМБФ) — представителей двух основных классов светостабилизаторов — на процесс фотоокисления полистирола.

#### Методика эксперимента

В работе был использован полистирол промышленной марки с молекулярным весом, равным 290 000, полученный блочным методом и освобожденный от примесей переосаждением. Исследование подвергали пленки толщиной 30—40  $\mu$ , полученные путем полива из 10%-ного раствора на стеклянную поверхность. Стабилизатор вводили в раствор полимера перед отливом пленок. Концентрацию варьировали в пределах 0,23—23 вес.% (0,01—1,0 моль/кг). Облучение пленок полистирола производили при 25° лампами типа БУВ-30(15). Интенсивность света изменяли экранированием специальными калиброванными сетками.

В качестве основного параметра, характеризующего процесс фотоокисления, было принято накопление в полимере карбонильных групп, концентрацию которых в процессе фотоокисления определяли методом ИК-спектроскопии по полосе поглощения  $1720 \text{ см}^{-1}$ . Одновременно наблюдалось изменение оптической плотности полимерной пленки в УФ-области.

Изменение концентрации светостабилизаторов в ходе процесса старения определяли спектрофотометрически по оптической плотности раствора полимера (со стабилизатором) в дихлорэтане при 339  $\mu\text{м}$  для производного бензтиазола, который при этой длине волн имеет характерную полосу поглощения.

Так как при фотоокислении происходит изменение оптической плотности полистирола, и это сказывается на точности определения концентрации стабилизатора, вводили поправку на возрастание поглощения пленкой полистирола. Для этого использовали зависимость между изменением оптической плотности при  $1720 \text{ см}^{-1}$  и 340  $\mu\text{м}$  [4]. Чувствительность использованного метода определения светостабилизатора составляла 0,001 вес.%, относительная ошибка не превышала 12%.

## Результаты экспериментов

УФ-облучение полистирола на воздухе приводит к деструкции полимера, структурированию и образованию карбонильных и гидроксильных групп; образование последних приводит к заметному изменению оптической плотности в УФ- и ИК-областях спектра. Было найдено, что между этими двумя величинами существует линейная зависимость [4]. Это дает возможность следить за процессом окисления по оптической плотности окисленных пленок в УФ- или ИК-области.

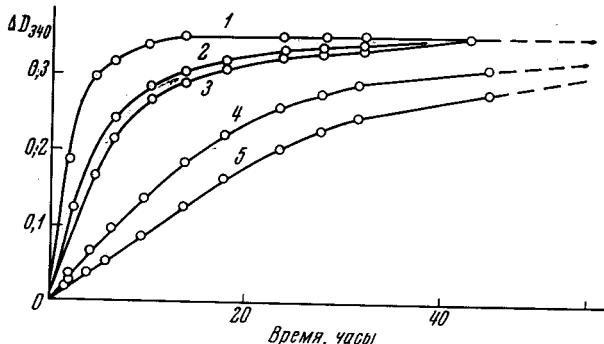


Рис. 1. Зависимость изменения оптической плотности ( $\lambda = 340 \text{ мкм}$ ) нестабилизированного полистирола от интенсивности падающего на образец света:  
 1 —  $I_0$ ; 2 —  $0,47 I_0$ ; 3 —  $0,37 I_0$ ; 4 —  $0,16 I_0$ ; 5 —  $0,10 I_0$ ; лампа БУВ-30,  $25^\circ$

Скорость фотоокисления зависит от интенсивности падающего на полимер света.

На рис. 1 и 2 показано изменение оптической плотности нестабилизированной и стабилизированной пленок при разных интенсивностях. Видно, что начальная скорость окисления резко меняется с интенсивностью света. Однако для нестабилизированного полистирола глубина окисления остается всегда одной и той же.

Введение стабилизатора, как это видно из рис. 3, снижает и скорость накопления карбонильных групп, и предельную его концентрацию. При изменении интенсивности света уменьшается лишь начальная скорость накопления карбонильных групп. Предельная же их концентрация зависит от концентрации вводимого светостабилизатора.

Светостабилизаторы резко тормозят скорость фотохимических превращений. При этом наблюдается линейная зависимость между временем достижения определенной глубины превращения и концентрацией стабилизатора (см. рис. 4, а). Следует заметить, что эта линейность соблюдается лишь при низких концентрациях стабилизатора (примерно до 3,0 вес.%).

Между временем достижения определенной степени старения  $\tau$  и величиной обратной интенсивности также существует линейная зависимость несмотря на то, подвергается ли облучению один полистирол, или полистирол с добавками ОМБТ или ОМБФ (рис. 4, б). При этом тангенс угла наклона полученных прямых показывает степень превращения полимера при облучении.

С введением светостабилизаторов в полимер (прямые 2 и 3) угол наклона прямой увеличивается, и по отношению тангенса угла прямой стабилизированного полимера к тангенсу угла наклона прямой нестабилизированного полимера можно судить об эффективности введенного стабилизатора.

Приведенная нами величина  $\tau$  пропорциональна обратной скорости накопления карбонильных групп. Поэтому аналогичная зависимость сохра-

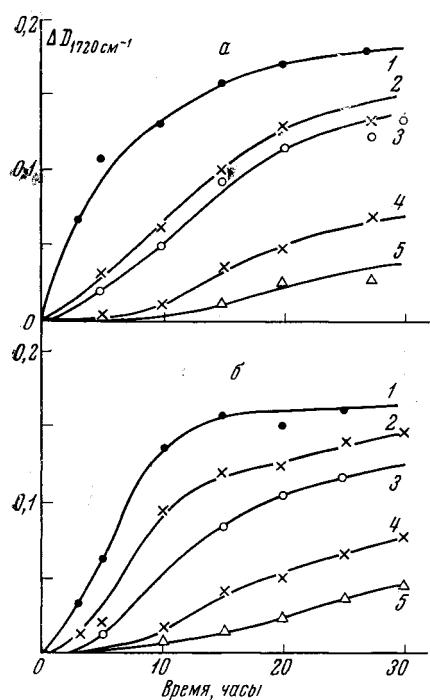


Рис. 2. Зависимость изменения оптической плотности ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ) стабилизированного полистирола от интенсивности падающего на образец света:  
 $\alpha$  — 1,15% ОМБТ,  $\beta$  — 1,15% ОМБФ.  
 Обозначения см. рис. 1

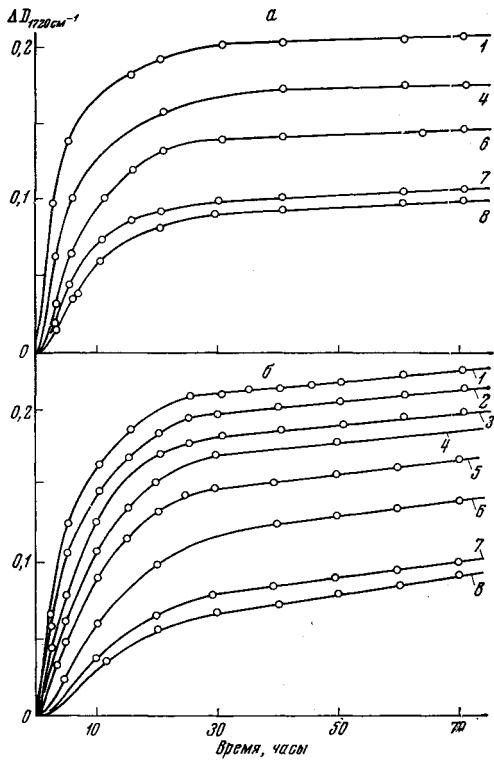


Рис. 3. Кинетика накопления карбонильных групп при фотоокислении полистирола в присутствии:  
 $\alpha$  — ОМБТ;  $\beta$  — ОМБФ. Концентрация (вес. %):  
 1 — 0; 2 — 0,23; 3 — 0,575; 4 — 1,15; 5 — 2,3;  
 6 — 3,45; 7 — 6,8; 8 — 11,5

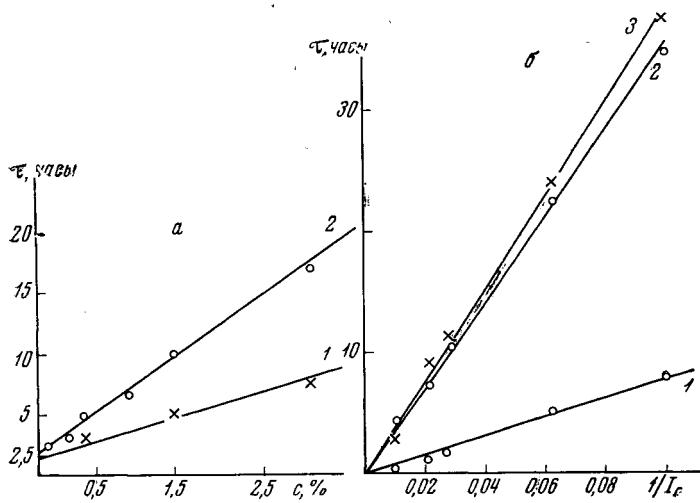


Рис. 4. Зависимость времени достижения определенной глубины превращения (старение до  $D_{1720 \text{ см}^{-1}} = 0,06$ ):  
 $\alpha$  — от концентрации светостабилизатора с: 1 — ОМБТ, 2 — ОМБФ;  
 $\beta$  — от величины обратной интенсивности: 1 — полистирол, 2 — полистирол, стабилизированный ОМБТ, 3 — полистирол, стабилизированный ОМБФ

няется для скорости накопления карбонильных групп в полимерной пленке и интенсивности падающего света для нестабилизированного и стабилизированного полистирола.

Представленная на рис. 5 линейная зависимость предполагает одноквантовый процесс образования карбонильных групп.

Свет, падающий на пленку полимера, «поражает» не всю массу, а поверхностный слой определенной толщины. Толщина этого слоя, естественно, будет зависеть от поглощающей способности полимера.

По мнению Грасси [3], для полистирола этот слой составляет  $10 \mu$ , если облучение производить монохроматическим светом с длиной волны  $2537 \text{ \AA}$ .

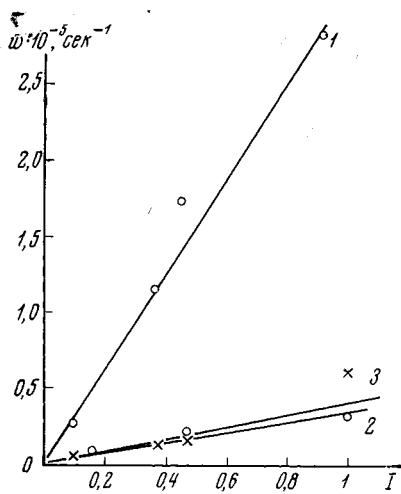


Рис. 5. Зависимость скорости накопления карбонильных групп  $w$  от интенсивности падающего света  $I$ :

1 — полистирол; 2 — полистирол, стабилизированный ОМБТ; 3 — полистирол, стабилизированный ОМБФ

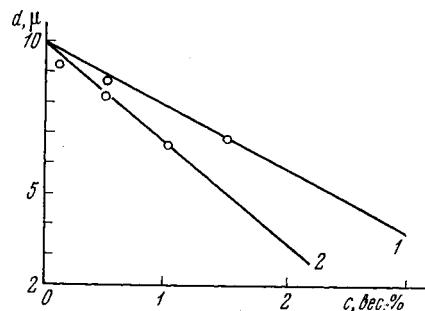


Рис. 6. Влияние концентрации введенного стабилизатора  $c$  на величину поражаемого светом слоя полимера  $d$ :

1 — ОМБТ, 2 — ОМБФ

Поскольку предельно допустимые концентрации карбонильных групп при облучении стабилизированного и нестабилизированного полистирола отличаются и изменяются с концентрацией светостабилизаторов, представляется возможным оценить глубину поражаемого светом слоя полимера, содержащего стабилизатор.

Так, приняв за толщину поражаемого светом слоя  $10 \mu$  для нестабилизированного полистирола, мы рассчитали из данных рис. 3 поражаемые толщины стабилизированного полимера для концентраций светостабилизаторов  $0—2,5\%$  по весу. Данные представлены на рис. 6. Характерно, что в рассмотренном интервале концентраций глубина поражаемого слоя меняется линейно, что указывает на то, что светостабилизатор уменьшает толщину поражаемого светом поверхностного слоя полимера.

Одним из важных вопросов является выяснение механизма действия светостабилизатора. Из всех аспектов этой задачи мы рассмотрели лишь один — участие светостабилизаторов в химических превращениях. Если бы светостабилизатор вступал в химическое взаимодействие, можно было бы ожидать заметный расход его и химические превращения в ходе процесса.

Мы наблюдали незначительное падение концентрации ОМБТ в первые 5—6 час. облучения стабилизированной пленки. Однако изменение концентрации стабилизатора при этом находилось в пределах экспериментальных ошибок.

Кроме того, спектроскопическое изучение стабилизаторов в процессе их облучения (до 50 час.) не показало каких-либо изменений в структуре соединений. При этом облучению подвергались как соединения в свободном виде, так и содержащиеся в полимере. Данные этих опы-

тов позволяют думать, что светостабилизаторы на основе бензофенона и бензтриазола не вступают в химические реакции, связанные с фотоокислением полимера. Стабилизирующее же их действие связано с чисто физическими процессами, такими, например, как частичная абсорбция света и, как это показано в работе [5], главным образом, с дезактивацией возбужденного состояния макромолекул путем переноса энергии возбуждения с макромолекулы на стабилизатор.

### Выводы

Изучено влияние светостабилизаторов — 2-(2'-окси-5-метилфенил)бензтриазола и 2-окси-4-метоксибензофенона на процесс фотоокисления полистирола.

Показано, что исследуемые стабилизаторы не участвуют в химических реакциях, стабилизирующее же действие их связано с чисто физическими процессами.

Ленинградский научно-исследовательский  
институт полимерационных пластмасс

Поступила в редакцию  
11 VII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Нат. США 2752326, 1956; 2704749, 1955; 2628951, 1953; Нат. ФРГ 940609, 1956; Ж. общ. химии, 27, 1866, 1957.
2. А. Morikawa, (Кагаку когё) Chem. Ind., 15, 24, 1964.
3. N. Grassie, N. A. Weir, J. Appl. Polymer Sci., 9, 963, 1965.
4. П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, В. А. Максимов, Высокомолек. соед., 8, 1418, 1966.
5. А. П. Пивоваров, Ю. А. Ершов, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1966, № 10, 7.

---

### MECHANISM OF ACTION OF LIGHTSTABILIZERS AT POLYSTYRENE PHOTOOXIDATION

*K. A. Leitman, P. I. Selivanov, A. F. Lukovnikov, E. I. Kirillova*

#### Summary

The effect of lightstabilizers such as 2(2'-oxi-5-methylphenyl)benzotriazene and 2-(oxi-4-methoxybenzophenone) on polystyrene photooxidation has been studied. The stabilizers do not participate in the chemical reaction and their action is explained with pure physical processes.