

УДК 541.64 : 535-31

**ВЛИЯНИЕ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ
НА РАЗРУШЕНИЕ ЭФИРНЫХ ГРУПП ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПЛЕНОК
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА УФ-СВЕТОМ**

В. И. Гольденберг, Э. Ф. Вайнштейн, В. Я. Шляпинтох

В работе [1] исследована кинетика накопления свободных радикалов в чистых пленках полиметилметакрилата (ПММА) и пленках, содержащих добавки светостабилизаторов и тушителей возбужденных состояний. При этом было показано, что добавки понижают скорость накопления радикалов в той мере, в какой они поглощают фотохимически активный свет (эффект экранирования). Тушение возможно химические влияния добавок на возбужденных состояний, а также какие-то темновые процессы не обнаружены.

С целью выяснения механизма действия светостабилизаторов эти исследования распространены в настоящей работе на кинетику разрушения эфирных групп ПММА. Здесь изложены результаты исследования кинетики разрушения эфирных групп в нестабилизированных пленках, а также в пленках, содержащих стабилизаторы.

Прямым методом разрушение эфирных групп в ПММА прежде не изучали, хотя в литературе есть указания на изменения ИК-спектра полимера в области поглощения эфирных групп под действием света [2, 3]. О разрушении эфирных групп свидетельствует также состав газообразных продуктов фотолиза, основную массу которых составляют метилформиат и метанол [4, 5]. Квантовые выходы метилформиата и метанола составляют соответственно 0,14 и 0,48, т. е. очень высоки и близки к квантовым выходам фотораспада низкомолекулярных сложных эфиров [6]. Метильные радикалы, обнаруженные при низкотемпературном фотолизе ПММА, также образуются из эфирных групп полимера [7].

На рис. 1, а показан ИК-спектр исходной пленки ПММА в областях 700—1900 и 2800—3100 см⁻¹. В табл. 1

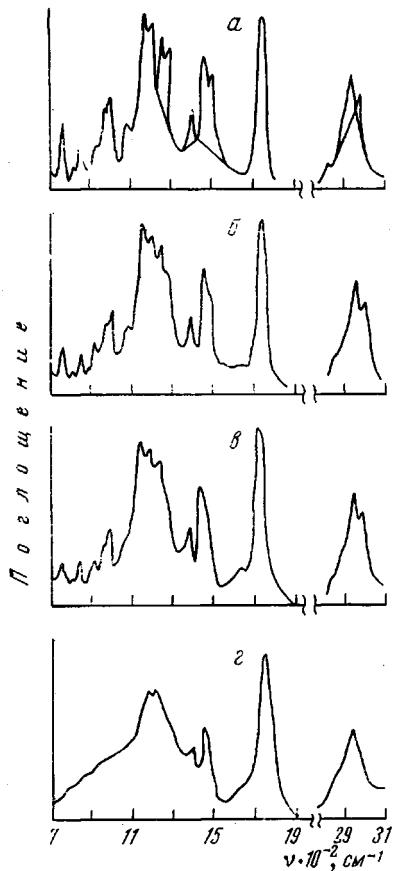


Рис. 1. ИК-спектры ($\lambda = 8,5 \text{ мк}$) образца пленки ПММА до облучения (a), после облучения в течение 20 мин. нефильтрованным светом лампы ДРШ-1000 (b), после 40 мин. (c) и после 310 мин. облучения (d).

приведено отнесение полос по данным Нагаи [8] и Виллиса [9]. Из таблицы видно, что полосы поглощения 996, 1150, 1250, 1270 см^{-1} связывают с поглощением эфирных групп, полосу 1388 — с поглощением $\alpha\text{-CH}_3$ -групп, полосы 1452, 1465, 2948 и 2995 см^{-1} с поглощением С—Н-связей эфирных, α -метильных и CH_2 -групп.

На рис. 1, б — г приведены спектры пленки ПММА, облученной на воздухе полным светом лампы ДРШ-1000. Наиболее сильно изменяются полосы поглощения эфирных и С—Н-групп. Так, полосы 996, 1250 и 1270 см^{-1} , приписываемые поглощению одних только эфирных групп, исчезают полностью. В то же время полосы 1150 и 1200 см^{-1} , относимые Виллисом к чисто эфирным, сохраняются, хотя их интенсивность существенно уменьшается. Это можно рассматривать как указание на сложный характер полос 1150 и 1200 см^{-1} , что находится в соответствии с интерпретацией Нагаи. Полоса 2995 см^{-1} исчезает одновременно с полосами поглощения эфирных групп. Эту полосу в основном определяет поглощение С—Н-связей эфирных групп.

В настоящей работе кинетику разрушения полимера измеряли по изменению интенсивности полос 1250 и 1270 см^{-1} , связанных с поглощением эфирных групп, 1452 и 1465 см^{-1} — с поглощением С—Н-групп в CH_2 и О— CH_3 -группах. Изменения в полосе поглощения $\alpha\text{-CH}_3$ -групп (1388 см^{-1}) малы и лежат в пределах ошибки эксперимента.

Методика эксперимента

ИК-спектры снимали на двухлучевом приборе UR-20 с призмой из NaCl в диапазоне 700—3100 см^{-1} . Опыты проводили с пленками толщиной 2—20 μm , измерявшиеся с помощью вертикального оптиметра типа ИКВ (погрешность измерения $\pm 0,2 \mu\text{m}$) или по оптическим плотностям полос в ИК-спектре. Оптические плотности определяли методом базисных линий, способ проведения которых показан на рис. 1, а. На рис. 2 показана схема установки для облучения. Облучение проводили светом лампы БУВ-30П, 80% излучения которой приходится на длину волны 253 μm . Напряжение на лампу подавали от феррорезонансного стабилизатора типа С-0,5. Интенсивность света контролировали с помощью фотосопротивления марки ФС-К1. Пленки полимера закрепляли в металлических рамках с окном $12 \times 6 \text{ mm}$ и вставляли в кассеты, расположенные на расстоянии 5 см от оси лампы. В тех же рамках снимали и ИК-спектры пленок. Специальными опытами было показано, что эффект последействия света не наблюдается. Как показано на рис. 2, каждая из кассет отделена от других непрозрачными экранами, не пропускающими свет от удаленных участков лампы. При такой конструкции можно было считать, что свет падает по нормали и что оптическая толщина пленки совпадает с ее геометрической толщиной.

Абсолютная интенсивность света, измеренная с помощью ферриоксалатного актинометра, составляла $2,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$.

В работе использовали тот же ПММА, что и в [1]. Там же описаны методики приготовления пленок, введения и определения концентрации добавок.

Влияние облучения на коэффициенты поглощения. Из данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 1, видно, что интенсивность разных полос поглощения убывает с разными скоростями. Это может быть связано не только с изменением концентраций соответствующих групп, но и с изменением коэффициентов поглощения в результате изменения структуры полимера под действием облучения.

Влияние структуры было исследовано в двух сериях опытов. В первой серии снимали спектр пленки, нанесенной на полированную пластинку из NaCl. Затем пленку прямо на пластинке расплавляли и после охлаждения снимали спектр вторично. Плавление практически не меняло зна-

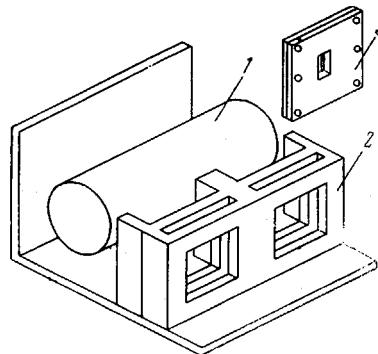


Рис. 2. Установка для облучения пленок: 1 — лампа БУВ-30П; 2 — кассета; 3 — рамка для пленок

Отнесение полос в ИК-спектре ПММА *

Таблица 1

Отнесение полос по [8]		Отнесение полос по [9]		Изменения в спектре ПММА при облучении по данным настоящей работы **	
$\nu, \text{см}^{-1}$	типы колебаний	$\nu, \text{см}^{-1}$	типы колебаний	$\nu, \text{см}^{-1}$	облучение полным светом ДРШ-1000
996	$\nu_s(\text{C} - \text{O} - \text{C})$ совместно с $\nu_a(\text{CH}_3 - \text{O})$	998	$\text{O} - \text{CH}_3$ маятниковые колебания	996	Полоса значительно уменьшается за 190 мин. и исчезает за 310 мин. облучения
1250	Изоформа $(\text{C} - \text{C} - \text{O}) + \nu_a(\text{C} - \text{O})$	1240	<i>Цис</i> -форма эфирной группы $\text{C} - \text{C} - \text{O}$ или $(\text{C} - \text{O}) \nu_a$	1250	Полоса практически исчезает за 190 мин.
1270	Синдиоформа $\nu_a(\text{C} - \text{C} - \text{O}) + (\text{C} - \text{O})$	1270	<i>Транс</i> -форма эфирной группы $(\text{C} - \text{C} - \text{O})$ или $(\text{C} - \text{O})$	1270	Полоса исчезает за 40 мин.
1150	Изо- и синдиоформы	1150	$\nu_a(\text{C} - \text{O} - \text{C})$	1150	Поглощение постепенно падает, максимум смешается (1170)
1190	Эфирного скелета с наложением деформационных колебаний $\text{C} - \text{H}$		$\nu_a(\text{C} - \text{O} - \text{C})$	1190	Поглощение постепенно падает, максимум смешается (1205)
1138	Изо- и синдиоформы $\delta_s(\alpha - \text{CH}_3)$	1388	$\delta_s(\text{CH})$ в $\alpha\text{-CH}_3$	1388	Значительно ослабляется (время наблюдения 310 мин.)
1445	Изоформа $\delta(\text{CH}_2)(\text{CH}_3 - \text{O})$			1445	
1452	Синдиоформа $\delta(\text{CH}_2)$			1452	
1465	Изо- и синдиоформы $\delta_a(\text{CH}_3 - \text{O})$	1465	$\delta_a(\text{CH})$ в $(\text{O} - \text{CH}_3)$ $\delta_a(\text{C} - \text{H})$ в $\alpha - \text{CH}_3$	1465	Поглощение полос значительно ослабляется к 310 мин.
2948	Изо- и синдиоформы $\nu_s(\text{CH}_3 - \text{O}) + \nu_s(\text{CH}_2)$ $\nu_s(\alpha\text{-CH}_3) + \nu_a(\alpha\text{-CH}_3)$	2948	$\nu_s(\text{C} - \text{H})$ в $\text{O} - \text{CH}_3$ $\nu_s(\text{C} - \text{H})$ в $\alpha - \text{CH}_3$ $\nu_a(\text{CH}_2)$	2948	
2995	Изо- и синдиоформы $\nu_a(\text{CH}_3 - \text{O}) + \nu_a(\text{CH}_2)$	2995	$\nu_a(\text{C} - \text{H})$ в $\text{O} - \text{CH}_3$ $\nu_a(\text{C} - \text{H})$ в $\alpha - \text{CH}_3$	2995	Полоса исчезает к 190 мин.

* Измерения в спектре при облучении.

** К исходору воздуха не влияет на скорость изменения полос 996, 1250, 1270, 1150, 1190, 1138 см^{-1} и увеличивает скорости изменения оптических плотностей полос 1465, 2948, 2995 см^{-1} в 1,7—2 раза (облучение 253 мкм).Примечание. ν_a и ν_s — ассиметрические и симметрические валентные, δ_a и δ_s то же, деформационные колебания.

чения оптических плотностей полос поглощения. Во второй серии спектр пленки, приготовленной из смеси облученного и необлученного полимеров, сопоставляли со спектром облученной пленки. Через 48 час. облучения оптические плотности полос 996, 1250 и 1270 см^{-1} изменялись соответственно на 18,8, 35,4 и 46,6%, в то время как оптические плотности пленки, приготовленной из смеси (1:1) облученного и необлученного полимеров, отличались на 9,2, 16,8 и 23,1% от оптических плотностей необлученного полимера. Таким образом, оптические плотности изменяются аддитивно, и превращение полимера в ходе облучения не оказывается на величинах коэффициентов поглощения. Это позволяет использовать изменения оптических плотностей в полосах 996, 1250 и 1270 см^{-1} в качестве количественной характеристики фотопревращения эфирных групп полимера.

Измерить влияние структуры на оптические плотности полос 1465, 2948 см^{-1} не удалось, так как абсолютные значения оптических плотностей этих полос хуже воспроизводятся, однако относительные изменения оптической плотности при измерениях кинетики воспроизводятся с достаточной точностью, что используется в дальнейшем.

Таблица 2
Скорости разрушения эфирных групп в пленках ПММА
при облучении светом лампы БУВ-30П на воздухе

$t, \text{мк}$	$A \cdot 10^3$	D_0	$\frac{A}{D_0} \cdot 10^2$	$\delta \cdot 10^2$	$A \cdot 10^3$	D_0	$\frac{A}{D_0} \cdot 10^2$	$\delta \cdot 10^2$
	1250 см^{-1}				1270 см^{-1}			
2,4	3,66	0,164	2,23	0,11	4,0	0,13	3,08	0,14
2,9	4,21	0,199	2,12	0,21	4,44	0,16	2,77	0,26
3,1 *	3,45	0,204	1,70	0,31	4,05	0,165	2,45	0,37
3,1	3,94	0,211	1,86	0,26	4,61	0,169	2,73	0,32
3,2	4,96	0,224	2,22	0,21	4,18	0,175	2,38	0,27
4,2	4,60	0,272	1,70	0,32	5,13	0,22	2,33	0,20
4,9	7,22	0,333	2,18	0,17	0,68	0,271	2,52	0,12
5,4**	7,83	0,369	2,12	0,2	8,05	0,297	2,71	0,20

* Пленку готовили из раствора в диоксане.

** Полимер очищен от мономера трехкратным переосаждением из ацетона водой.

Примечание. Средние значения: $A/D_0 = 0,0202$, $\delta = 2,3 \cdot 10^{-3}$ (1250 см^{-1}), $A/D_0 = 0,0262$, $\delta = 2,5 \cdot 10^{-3}$ (1270 см^{-1}).

Скорость деструкции эфирных групп. На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические кривые расходования эфирных групп, измеренные по изменению оптических плотностей полос 1250 и 1270 см^{-1} . Из рисунка видно, что оптическая плотность убывает линейно, т. е. $D = D_0 - At$, где D — текущее значение оптической плотности и D_0 — значение оптической плотности при времени $t = 0$. Скорость деструкции w характеризуется величиной отношения $w = A/D_0$, которое выражает долю превращающихся групп за 1 час в пленке единичной толщины. Значения D_0 и A определяли по методу наименьших квадратов с помощью ЭВМ «Мир-1». Экспериментальные значения A , D_0 скоростей деструкции, а также значения среднеквадратичных отклонений δ в скоростях деструкции приведены в табл. 2.

Из табл. 2 и 3 видно, что в пределах экспериментальных ошибок скорости деструкции не зависят от толщины пленок и изменяются пропорционально интенсивности света. Табл. 2 показывает, что замена растворителя, используемого для получения пленок, не влияет на скорость разрушения эфирных групп.

По данным табл. 2, эфирные группы, расположенные в областях синдиотактического строения (полоса 1270 см^{-1}), разрушаются быстрее, чем,

эфирные группы в изотактических областях (полоса 1250 см^{-1}). Эти данные коррелируют с наблюдениями за скоростью падения молекулярного веса, которые показали, что фотодеструкция синдиоформы в атмосфере азота происходит быстрее [10].

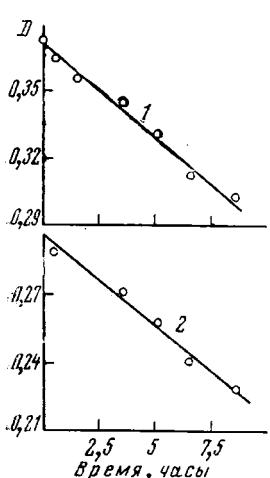


Рис. 3

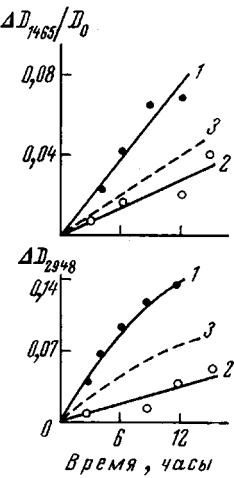


Рис. 4

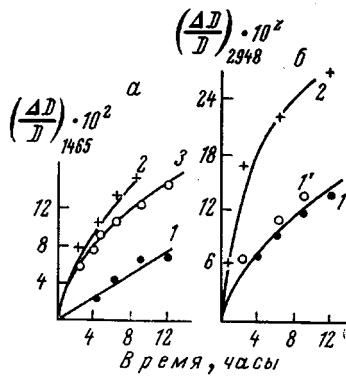


Рис. 5

Рис. 3. Кинетические кривые изменения оптических плотностей поглощения эфирных групп в пленке ПММА при облучении светом $253,7 \text{ мкм}$ на воздухе; $\nu = 1250$ (1), 1270 см^{-1} (2)

Рис. 4. Изменения оптических плотностей поглощения ($\nu = 1465$ и 2948 см^{-1}) при облучении светом $\lambda = 253,7 \text{ мкм}$ исходного полимера на воздухе (1) и полимера, очищенного от мономера трехкратным переосаждением, на воздухе (2); 3 — атмосфера гелия

Рис. 5. Кинетические кривые изменения оптической плотности чистого полимера (1), полимера с добавкой тинувила П (1'), с добавкой ПХФС (1,34%) (2) и с добавкой бисфенола 22-46 (4%) (3) в ходе облучения в атмосфере воздуха в полосах 1465 (а) и 2948 см^{-1} (б) после введения поправок на экранирование

Влияние мономера и кислорода на разрушение эфирных групп. Использовавшийся в работе образец полимера содержит около 1% мономера [1]. На $\lambda = 253,7 \text{ мкм}$ мольные коэффициенты поглощения мономера и полимера равны соответственно 65,8 и 0,37 [11], т. е. на полимер приходится всего около одной трети поглощенного света. В связи с этим важно оценить влияние мономера на скорость превращения эфирных групп. В опытах измеряли скорости разрушения эфирных групп в пленках, приготовленных из полимера, освобожденного от мономера трехкратным переосаждением

Таблица 3

Зависимость скорости деструкции эфирных групп от интенсивности света

$I/I_0, \% *$	$A \cdot 10^3$	D_0	$A \cdot D_0 \cdot 10^2$	$\delta \cdot 10^2$	$w_I/w_{I_0}, \%$	$A \cdot 10^3$	D_0	$A \cdot D_0 \cdot 10^2$	$\delta \cdot 10^2$	$w_I/w_{I_0}, \%$											
								1250 см^{-1}			1270 см^{-1}										
100	4,23	0,199	2,12	0,22	100	4,44	0,16	2,78	0,26	100	28	2,53	0,419	6,05	0,31	28,6	2,40	0,326	0,736	0,38	26,4
28	0,438	0,195	0,225	0,14	10,6	0,38	0,157	0,242	0,10	8,7	10										

* I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность падающего света, ослабленного с помощью калиброванной сетки.

дением исходного полимера водой из раствора в ацетоне. Как видно из табл. 2, в пределах ошибок опыта значения скоростей совпадают с соответствующими значениями для непересажденного полимера.

Поскольку суммарная оптическая плотность полимера на $\lambda = 253,7 \text{ мкм}$ мала, мономер и полимер поглощают свет независимо, и изменение содержания мономера никак не влияет на количество света, поглощенное полимером. Поэтому из совпадения скоростей следует, что разрушение эфирных групп происходит только под действием света, поглощенного полимером.

По оценке, проведенной в предположении о том, что полосы 1250 и 1270 см^{-1} связаны только с колебаниями групп С—О—С, квантовый выход разрушения эфирных групп составляет величину, близкую к единице. Высокие значения квантовых выходов хорошо согласуются с соответствующими значениями для низкомолекулярных сложных эфиров. Так, например, для фотораспада этилпропионата квантовый выход близок к единице, для метилформиата 0,8 [6].

Для выяснения влияния кислорода на скорости деструкции эфирных групп были проведены опыты по облучению пленок ПММА в атмосфере гелия и воздуха *, которые показали, что изменение газовой среды не влияет на скорость деструкции.

Влияние мономера и кислорода на разрушение групп CH_2 . На рис. 4 приведена кинетика изменения оптических плотностей полос 1465 и 2948 см^{-1} при облучении на воздухе пленок из переосажденного полимера и исходного полимера, содержащего 1% мономера. Из рисунка видно, что в пленке, содержащей мономер (кривая 1), оптическая плотность изменяется значительно быстрее, чем в пленке из переосажденного полимера (кривая 2).

Для дальнейших кинетических измерений была выбрана полоса 1465 см^{-1} . Согласно отнесению Нагаи, сильная полоса 1465 см^{-1} относится к колебаниям CH_3 -группы [$\delta_a(\text{CH}_3-\text{O})$]. Однако эта полоса накладывается на другую сильную полосу 1452 см^{-1} , относимую к колебаниям группы CH_2 [$\delta(\text{CH}_2)$]. Следовательно, при измерении полосы 1465 см^{-1} нужно учитывать вклад, вносимый колебаниями обеих групп.

Поскольку добавки мономера не влияют на скорость расходования эфирных групп, можно, по-видимому, считать, что изменение скорости падения оптической плотности полосы 1465 см^{-1} в присутствии этих добавок характеризует расходование групп CH_2 . Так, по данным рис. 4, для пленки толщиной 10 мк разность скоростей изменения оптической плотности (кривые 1 и 2), характеризующая скорость Δw_{CH_2} расходования групп CH_2 , составляет $6,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$ **. В расчете на свет, поглощенный мономером, измеренная величина w_{CH_2} соответствует квантовому выходу $\sim 0,15$ ***.

Рис. 4 показывает также, что кислород увеличивает скорость изменения оптической плотности в полосе 1465 см^{-1} .

Таким образом, расходование CH_2 -групп в присутствии кислорода и мономера ускоряется. В то же время присутствие кислорода и мономера не влияет на скорость деструкции эфирных групп ПММА.

* Подачу кислорода в пленку при заданных условиях облучения контролировали по спектру ЭПР. При достаточно большой скорости диффузии кислорода наблюдается спектр перекисного радикала. При недостатке кислорода на спектр перекисного радикала накладывается девятикомпонентный спектр алкильного радикала $(\text{CH}_3)_2\text{C}'\text{COOCH}_3$.

** Для кривой 1 скорость изменения оптической плотности $w_1 = \frac{\Delta D_1}{D_0 t}$; для кривой 2 $w_2 = \frac{\Delta D_2}{D_0 t}$; $w_{\text{CH}_2} = (w_1 - w_2)n$, где n — число групп CH_2 в 1 см^3 пленки.

*** Оценочное значение.

Таблица 4

Влияние добавок на скорость деструкции эфирных групп в пленках ПММА при облучении светом 253,7 нмк при комнатной температуре в атмосфере воздуха

Добавка *	Концентрация, вес. %	1250 см ⁻¹ ; $w_0 = 2,02 \cdot 10^{-2}$ час ⁻¹ ($\delta = 2,3 \cdot 10^{-3}$)						1270 см ⁻¹ ; $w_0 = 2,62 \cdot 10^{-2}$ час ⁻¹ ($\delta = 2,5 \cdot 10^{-3}$)					
		$\frac{\Delta D}{t} \cdot 10^3$	D_0	w_0/w	i_φ	$w_0/w \cdot i_\varphi$	δ	$\frac{\Delta D}{t} \cdot 10^3$	D_0	w_0/w	i_φ	$w_0/w \cdot i_\varphi$	δ
Тинувин П	2	5,17	0,418	1,65	1,40	1,20	0,17	5,1	0,342	1,75	1,40	1,25	0,18
Дициан	9	2,58	0,226	1,75	1,80	1,00	0,23	2,30	1,171	1,95	1,80	1,10	0,26
ФЭСК	2	2,8	0,216	1,55	1,30	1,20	0,32	2,77	0,17	1,60	1,30	1,25	0,32
ДСР	4	--	--	--	--	--	--	1,69	0,138	2,15	1,90	1,15	0,32
UV-12	2	3,08	0,214	1,40	1,35	1,05	0,20	3,22	0,178	1,45	1,35	1,05	0,20
A 63'99	4	3,87	0,221	1,15	1,05	1,10	0,26	3,52	0,170	1,25	1,05	1,20	0,20
Нафталин	3	2,71	0,234	1,75	1,35	1,30	0,23	0,488	0,200	1,05	1,35	0,80	0,10
Пирен	1	2,83	0,207	1,45	1,25	1,15	0,10	2,57	0,164	1,65	1,25	1,30	0,18
Хризен	1	3,43	0,217	1,30	1,40	0,90	0,11	3,20	0,173	1,40	1,40	1,00	0,18
<i>n</i> -Терфенил	0,5	2,73	0,240	1,75	1,25	1,40	0,26	3,40	0,191	1,45	1,25	1,15	0,24

* Тинувин П — 2-(2-окси-5-метилфенил)бензотриазол; Дициан — 1,1-дициан-2,2-дифенилэтапен; UV-12 — 2,4-дигидроксибензофенон; ФЭСК — фениловый эфир 3,5-дихлорсалициловой кислоты; ДСР — дисалицилатрезорцин; A 63'99 — $\left[\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{OR})=\text{O}-\right]_n\text{Ni}$.

Влияние добавок на деструкцию эфирных групп. За меру влияния добавок на скорость разрушения эфирных групп принимали величину отношения w_0 / w , где w_0 и w — скорости деструкции в отсутствие и в присутствии добавок. Скорости определяли по изменению оптической плотности ΔD в соответствующей полосе ИК-спектра $w = \frac{\Delta D}{D_0 t}$, где D_0 — начальная оптическая плотность пленки и t — время облучения.

Торможение фотопроцесса, связанное с тем, что добавка поглощает часть фотохимически-активного света, учитывали с помощью коэффициента экранирования

$$i_\Phi = \frac{D_n + D_{ct}}{D_n} \cdot \frac{1 - 10^{-D_n}}{1 - 10^{-(D_n + D_{ct})}}$$

(D_n и D_{ct} — оптические плотности полимера и стабилизатора), который показывает, во сколько раз добавка снижает количество света, поглощаемого полимером. Так как D_n на длине волны 253,7 мк очень мала (0,0012 для пленки толщиной 1 мк), это выражение можно использовать в форме

$$i_\Phi = \frac{2,3D_{ct}}{1 - 10^{-D_{ct}}}$$

Поскольку w и w_0 пропорциональны интенсивности света, $w_0 / w \cdot i_\Phi = 1$, если снижение скорости связано только с экранированием; $w_0 / w \cdot i_\Phi > 1$, если дополнительно действует еще какой-то механизм торможения, и $w_0 / w \cdot i_\Phi < 1$, если добавка оказывается фотосенсибилизатором. Результаты опытов по влиянию добавок представлены в табл. 4, где приведены значения $w_0 / w \cdot i_\Phi$ для полос 1250 и 1270 см⁻¹ и величины среднеквадратичных отклонений δ в единицах $w_0 / w \cdot i_\Phi$, данные по влиянию светостабилизаторов и тушителей. Таблица показывает, что действие исследованных светостабилизаторов и тушителей сводится к экранированию. Отклонения величин $w_0 / w \cdot i_\Phi$ от единицы, выходящие за пределы ошибок опыта, незначительны. При оценке полученных результатов следует иметь в виду, что опыты проводили с тонкими пленками, для которых коэффициент экранирования невелик даже при концентрациях добавок 2—3%. Поэтому поправки на экранирование малы, и погрешности в определении коэффициента экранирования не могут сколько-нибудь существенно изменить результаты. Вместе с тем, при столь высоких концентрациях добавок могли бы проявиться другие механизмы действия. Поэтому вывод о преобладании одного механизма — механизма экранирования — представляется надежным. Отсюда следует, в частности, что в исследованных системах нет химических механизмов защиты эфирных групп и что нарушения структуры полимеров, вызываемые добавками, не влияют на скорость фотопревращения.

Влияние добавок на скорость изменения оптической плотности в полосах поглощения CH₂-групп ($\nu = 1465, 2948 \text{ см}^{-1}$). В работе [1] было показано, что добавки мономера и кислорода, не влияющие на скорость расходования эфирных групп, избирательно ускоряют расходование групп CH₂. Оказалось, что на кинетику изменения оптической плотности в полосах 1465 и 2948 см⁻¹ влияют также добавки ПХФС и 22-46*.

В пленке без добавок и в пленке с добавкой тинутина П скорости после поправки на экранирование оказываются близкими (рис. 5). В плен-

* ПХФС — пентахлорфенилсалцилат, 22-46 — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.-бутил)фенол.

ках, содержащих бисфенол 22-46 и ПХФС, после поправки на экранирование скорости оказываются значительно большими. Интересно отметить, что ПХФС и 22-46 ускоряют и накопление радикалов [1], но не влияют, как показали опыты, на скорость разрушения эфирных групп.

Выводы

1. Разработана методика измерения эффективности светостабилизаторов по их влиянию на скорость разрушения эфирных групп полиметилметакрилата (ПММА) под действием УФ-света.
2. Скорость разрушения эфирных групп пропорциональна интенсивности света, и квантовый выход близок к единице.
3. Установлено, что исследованные светостабилизаторы и тушители возбужденных состояний снижают скорость разрушения эфирных групп по механизму экранирования.
4. Мономер, кислород, антиоксидант бисфенол 22-46 и один из светостабилизаторов — пентахлорфенилсалцилат — ускоряют разрушение групп CH_2 , но не влияют на скорость фотопревращения эфирных групп ПММА.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Быстрицкая, В. И. Гольденберг, Г. Б. Парийский, Л. В. Самсонова, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., А14, 1727, 1972.
2. О. А. Гундер, В. Г. Власов, Л. И. Коваль, Б. М. Красовский, Пласт. массы, 1968, № 6, 3.
3. Я. М. Вус, В. Д. Щерба, А. Н. Тынный, Физ.-химич. мех. материалов, 6, 114, 1970.
4. R. B. Fox, S. Stokes, J. Polymer Sci., A1, 1079, 1963.
5. J. P. Allison, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1209, 1966.
6. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, изд-во «Мир», 1969.
7. В. Г. Виноградова, Диссертация, 1966.
8. H. Nagai, J. Appl. Polymer Sci., 5, 1697, 1963.
9. H. A. Willis, P. J. Heudra, Polymer, 10, 737, 1969.
10. D. Gardner, J. Polymer Sci., B5, 101, 1967.
11. M. Warnock, D. Gardner, J. Appl. Polymer Sci., 12, 2325, 1968.

EFFECT OF LIGHT STABILIZERS ON THE DECOMPOSITION OF ESTER GROUPS DURING UV-IRRADIATION OF POLY(METHYL METHACRYLATE) FILMS

V. I. Gol'denberg, E. F. Vainshtein, V. Ya. Shlyapintokh

Summary

A technique of measuring the efficiency of light stabilizers from their effect on the decomposition rate of ester groups of poly(methyl methacrylate) under UV-irradiation has been developed. The rate of decomposition of ester groups is proportional to light intensity and the quantum yield is close to unity. The light stabilizers and the excited states quenchers studied decrease the rate of decomposition of ester groups according to the screening mechanism. Monomer, oxygen, antioxidant bis-phenol 22-46, a light stabilizer pentachlorophenyl salicylate accelerate the decomposition of CH_2 groups, but do not affect the rate of phototransformation of ester groups of poly(methyl methacrylate).