

## К ВОПРОСУ ОБ УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЯХ СВЕТОСТОЙКОСТИ ПОЛИКАПРОАМИДА

***А. Л. Марголин, Л. М. Постников, Е. В. Вичутинская***

Ускоренное испытание светостойкости полимера всегда предполагает использование источника света с интенсивностью, в сотни — тысячи раз превышающей интенсивность солнечного света. Однако использование столь высоких интенсивностей почти всегда нарушает пропорции химического процесса и меняет относительную роль различных реакций даже при условии, что спектр источника идентичен солнечному. Так, например, при ускоренном испытании светостойкости поликацапроамида (ПКА) наблюдается образование спицых структур, тогда как в естественных условиях образования спивок не отмечалось. Поэтому остается неясным, насколько эффективно будут действовать в естественных условиях светостабилизаторы ПКА, найденные при ускоренных испытаниях. Один из очевидных подходов к решению этой задачи — изучение зависимости фотоокислительной деструкции ПКА от интенсивности света.

В настоящей работе исследована фотоокислительная деструкция пленки ПК-4А толщиной 60 мк при непрерывном облучении бактерицидной лампой БУВ-15 на воздухе и в кислороде при комнатной температуре. 80% излучения лампы составляет линия 2537 Å. Абсолютную интенсивность света измеряли с помощью ферриоксалатного актинометра. За деструкцией следили по изменению средневязкостного молекулярного веса  $\bar{M}_v$ , который определяли по характеристической вязкости  $[\eta]$  раствора ПКА в 85% муравьиной кислоте, содержащей 1,88 M KCl при 25° — идеальный растворитель Саундерса [1]. Значения  $\bar{M}_v$  определяли по формуле [2]

$$[\eta] = 2,29 \cdot 10^{-3} (\bar{M}_v)^{0,5}$$

Для исходного полимера  $\bar{M}_v^0 = 20\,000$ . Среднечисленный молекулярный вес  $\bar{M}_n^0$ , измеренный методом концевых групп [3], равен 12 500.

В области малых значений оптических плотностей пленки (оптическая плотность  $D_{2537\text{A}} = 0,3$ ), согласно [4], число разрывов  $S$  на одну молекулу полимера в ходе деструкции можно определять по формуле

$$S = ([\eta]_0^2 / [\eta]^2) - 1, \quad (1)$$

где  $[\eta]_0$  и  $[\eta]$  — характеристические вязкости ПКА до облучения и в момент времени  $t$ .

Измерения проводили через 2—3 часа после растворения ПКА при комнатной температуре. На двух визкозиметрах Уббеледе с подвешенным уровнем при временах истечения растворителя 141 и 289 сек. результаты получались одинаковыми.

На рисунке приведены результаты измерений при разных интенсивностях света ( $4I_1 = 2I_2 = I_3$ , где  $I_1 = 2,7 \cdot 10^{14}$  кванты/ $\text{см}^2\text{сек}$ ). Величина  $1/[\eta]^2$ , отложенная на оси ординат, линейно связана с числом разрывов  $S$ . При облучении светом интенсивности большей, чем  $I_3$ , пленки быстро желтеют, становятся хрупкими и перестают растворяться.

Обращают на себя внимание следующие особенности полученных кинетических кривых: 1) по мере увеличения интенсивности света зависимость  $(dS/dt)_{t=0}$  от  $I$  становится более слабой; 2) максимальная глубина деструкции падает с увеличением интенсивности; 3) при облучении пленок светом интенсивности  $I_3$  в атмосфере кислорода скорость деструкции существенно увеличивается по сравнению со скоростью деструкции на воздухе при той же интенсивности.

По-видимому, полученные результаты можно объяснить конкуренцией разрывов и спивок и зависимостью скоростей этих процессов от концентрации кислорода в пленке ПКА. Роль кислорода неоднократно отмечалась в литературе. Так, в атмосфере кислорода деструкция идет быстрее, чем в вакууме [5]. Однако при всех ускоренных испытаниях светостойкости ПКА не удавалось достичь чистой деструкции, без образования спивок. Наши опыты явно показывают, что с уменьшением интенсивности

света и с увеличением количества кислорода в пленке доля сшивок уменьшается. Это наводит на мысль о том, что доля сшивок в ПКА зависит от соотношения между интенсивностью света и скоростью диффузии кислорода в пленку.

Можно предположить, что кислород уменьшает концентрацию радикалов, ведущих к сшивкам, вступая с ними в химическое взаимодействие, так что в соответствии с распределением кислорода по толщине пленки доля сшивок будет возрастать вглубь от поверхности. При достаточно малой скорости образования радикалов кислорода, диффундирующего в пленку, достаточно для того, чтобы шла деструкция без образования сшивок.

Это, по-видимому, и происходит при облучении ПКА в естественных условиях. При увеличении интенсивности количество кислорода в пленке должно уменьшаться, приводя к увеличению доли сшивок, уменьшению интервала падения  $\bar{M}$ , и слабой зависимости  $\bar{M}_v$  от интенсивности. В этом случае величина  $S$ , определяемая по формуле (1), меньше истинного числа разрывов.

Мы предположили, что увеличение скорости диффузии кислорода (например при уменьшении толщины пленки) позволит при тех же интенсивностях света получить чистую деструкцию без образования сшивок. Действительно, предварительные опыты с пленками толщиной  $\sim 10 \text{ мк}$  оказались положительными. Работа в этом направлении продолжается.

Поскольку неизвестно значение квантового выхода разрывов  $\Phi_S$  при фотоокислении ПКА, представим интерес его предварительная оценка. Из данных, приведенных на рисунке, видно, что наибольший квантовый выход наблюдается при облучении в атмосфере кислорода. В этих условиях  $\Phi_S(O_2) = 6,3 \cdot 10^{-3}$ .

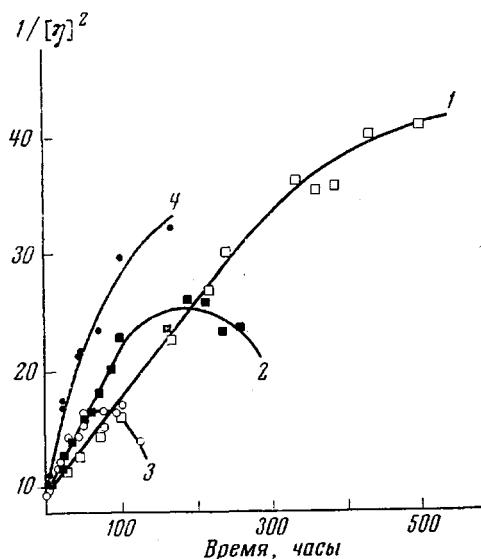
В соответствии с тем, что отмечалось выше, следует считать эту оценку заниженной, так что истинное значение  $\Phi_S$  в области, где нет диффузионных ограничений, по крайней мере, не ниже  $6,3 \cdot 10^{-3}$ .

Нетрудно видеть, что пренебрежение диффузионными ограничениями может резко исказить представление о роли светостабилизатора в ПКА. Например, стабилизатор, действующий как светофильтр, уменьшит эффективную интенсивность света и может привести к углублению деструкции. Вывод о непригодности такого стабилизатора будет неправилен.

В условиях естественного освещения деструкция полиамидов идет по-видимому, в кинетической области, но при ускоренных испытаниях светостойкости диффузионные ограничения могут играть решающую роль.

## Выводы

1. Конкуренция разрывов и сшивок при фотоокислении поликапропамида (ПКА) зависит от соотношения между интенсивностью света и скоростью диффузии кислорода в пленку.



2. Квантовый выход разрывов в ПКА при фотоокислении  $\Phi_s \geq 6,3 \cdot 10^3$ .  
 3. Пренебрежение диффузионными ограничениями при ускоренных испытаниях светостойкости ПКА может приводить к неправильным выводам об эффективности светостабилизаторов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VII 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. R. Saunders, J. Polymer Sci., 57, 131, 1962.
2. A. Mattensi, G. B. Geshele, A. Francesconi, J. Polymer Sci., 7, A-2, 411, 1969.
3. Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 286.
4. A. Shultz, J. Chem. Phys., 29, 200, 1958.
5. С. Р. Рафикова, С. Ю. Цзи-пин, Высокомолек. соед., 3, 56, 1961; А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Высокомолек. соед., А10, 507, 1968.

УДК 541.64 : 532.77

### ОСОБЕННОСТИ НЕРАЗВИВШЕГОСЯ ТЕЧЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

*Л. Л. Сульженко, Е. В. Кувшинский*

При течении умеренно концентрированных растворов полимеров в коротких капиллярах (неразвившееся движение) наблюдается возрастание кажущейся вязкости с увеличением расхода [1—4]. Повышение концентрации растворов приводит к ослаблению и даже исчезновению эффекта [2].

Представляло интерес выяснить, сохранится ли рост вязкости при разбавлении растворов. С этой целью в данной работе изучено неразвившееся течение малоконцентрированных растворов полиизобутилена (ПИБ).

Исследовали растворы двух образцов ПИБ в нефтяном вакуумном масле ВМ-4 ( $\eta_0 = 2,1 \text{ пас при } 25^\circ$ ). Средневязкостные молекулярные веса образцов  $\bar{M}_v$  были равны  $6,7 \cdot 10^5$  (ПИБ-1) и  $3,1 \cdot 10^6$  (ПИБ-2). ПИБ вначале растворяли в хлороформе, а затем смешивали с маслом. Хлороформ удаляли вакуумированием раствора при  $60^\circ$  в течение нескольких дней. Все исследованные растворы были получены путем разбавления растворов более высокой концентрации. В опытах использовали жиклерный вискозиметр [2], диаметр отверстия которого  $d = 0,088 \text{ см}$  (отношение эффективной длины к диаметру составляло 0,48). Перепады давления в вискозиметре измеряли с помощью водяного (до  $0,1 \text{ кГ/см}^2$ ) и ртутного (до  $1 \text{ кГ/см}^2$ ) манометров. Кажущуюся вязкость  $\eta$  рассчитывали по формуле

$$\eta = k \Delta p t,$$

где  $\Delta p$  — перепад давления в вискозиметре,  $t$  — время истечения,  $k$  — постоянная, полученная градуировкой вискозиметра ньютоновской жидкостью известной вязкости.

Для исключения влияния деструкции ПИБ при повторных измерениях резервуар содержал достаточно большое количество раствора ( $500 \text{ см}^3$  при мерном объеме вискозиметра  $V = 5,32 \text{ см}^3$ ). Раствор перемешивали после каждого измерения. При таких условиях опыты были вполне повторимы.

На рис. 1 для растворов различных концентраций изображены зависимости вязкости от приведенного расхода  $q = 32Q/\pi D^3$  ( $Q = V/t$  — объемный расход). При малых скоростях истечения растворы ведут себя подобно ньютоновским жидкостям и их вязкости  $\eta$  близки к вязкости растворителя  $\eta_0$ . Начиная с некоторых критических значений  $q = q_{kp}$  (у растворов ПИБ-1  $q_{kp} \approx 5000 \text{ сек}^{-1}$ , у растворов ПИБ-2  $q_{kp} \approx 1000 \text{ сек}^{-1}$ ),