

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1974

УДК 541(64+14)

ФОТОПРЕВРАЩЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНДУЦИРОВАННОЕ НЕКОТОРЫМИ АНТИОКСИДАНТАМИ

*И. Н. Морозова, Л. В. Самсонова, В. И. Гольденберг,
В. Я. Шляпинтох*

На примере нескольких антиоксидантов показано, что в пленках ПММА они при облучении расходуются, индуцируя фотопревращение полимера. В инертной атмосфере и в атмосфере воздуха образуются разные продукты. Они могут быть нейтральными или в свою очередь индуцировать фотопревращение. Показано, что добавка исследовавшихся светостабилизаторов не ослабляют сколько-нибудь существенно фотохимическую активность исследовавшихся антиоксидантов — ионола и неозона Д.

Для стабилизации многих полимеров используют добавки фенолов и аминов. Амины и в меньшей степени — фенолы способны фотосенсибилизировать превращение полимеров [1]. Кроме того, известны примеры их сравнительно слабого защитного действия, которое можно резко усилить, если одновременно вводить в полимер добавки светостабилизаторов типа УФ-абсорберов [1—5]. Таким образом, при подборе антиоксидантов (А) необходимо учитывать не только их антиокислительную активность, но и возможное влияние на светостойкость полимера. В связи с этим большую значимость приобретают еще очень малоизученные вопросы фотосенсибилизирующей активности А и продуктов их фотопревращения, светостойкости А, возможности подавления их фотопреакций добавками светостабилизаторов.

В настоящей работе рассмотрено фотопревращение ПММА, индуцированное добавками ионола, 2,6-дитрет.бутил-*n*-фенилфенола (ДТБФФ), 2,4,6-три-трет.бутилфенола (ТТБФ), неозона Д на воздухе и в инертной атмосфере, а также влияние добавок светостабилизаторов на фотохимическую активность А.

Экспериментальная часть

В работе использовали ПММА марки ЛСО-М, выпускаемый химкомбинатом «Оргстекло», со средневязкостным молекулярным весом 160 000, содержащий 1% мономера.

Молекулярный вес полимера измеряли вискозиметрически на вискозиметре Оствальда — Уббелоде. Время истечения растворителя (бензол) при 30° составляло 206 сек. Молекулярный вес ПММА определяли по уравнению

$$\lg M = \frac{1}{\alpha} \lg [\eta] - \frac{\lg K}{\alpha},$$

где $\alpha=0,76$ (бензол) и $K=5,2 \cdot 10^{-5}$ — константы, значения которых взяты из монографии [2]. По данным [6], облучение ПММА не влияет на значение константы Хаггинаса. Основываясь на этом, можно было находить значения $[\eta]$ облученного полимера путем измерения удельной вязкости при одном значении концентрации. Облучению лампами БУВ-ЗОП или ДРШ-1000 подвергали пленки, приготовленные на нанесением на стекло 3—10%-ного раствора ПММА в метиленхлориде. Оптические плот-

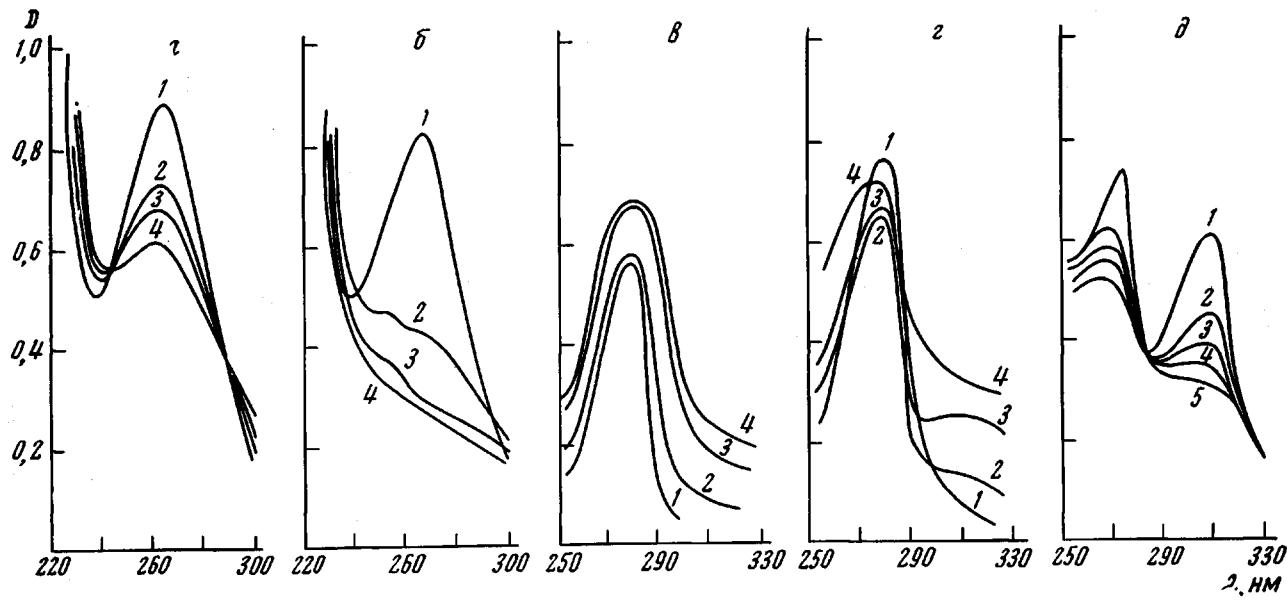


Рис. 1. УФ-спектры ДТБФФ (а, б), ионола (в), ТТБФ (г) и неозона Д (д) в пленках ПММА толщиной 3–5 $\mu\text{м}$ при облучении светом с $\lambda=253,7$ нм в атмосфере гелия (а) и на воздухе (б–д);

Время облучения: а, б: 1 — 0, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 12 час.; в: 1 — 0, 2 — 25, 3 — 115, 4 — 205 мин.; г: 1 — 0, 2 — 45, 3 — 105, 4 — 255 мин.; д: 1 — 0; 2 — 5,5; 3 — 12,5; 4 — 20,5; 5 — 31 мин. Концентрация добавок 4%

ности пленок с добавками не превышали 0,3–0,35, что позволяло избежать поправок на изменение МВР вследствие неравномерности поглощения света по толщине пленки.

А, вводившиеся в раствор полимера перед приготовлением пленок, очищали воздухой в вакууме; светостабилизаторы – трехкратной перекристаллизацией из метанола марки х.ч. УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-4, ИК-спектры – на спектрометре UR-20. Для снятия спектров ЭПР использовали прибор ЭПР-2 ИХФ АН СССР.

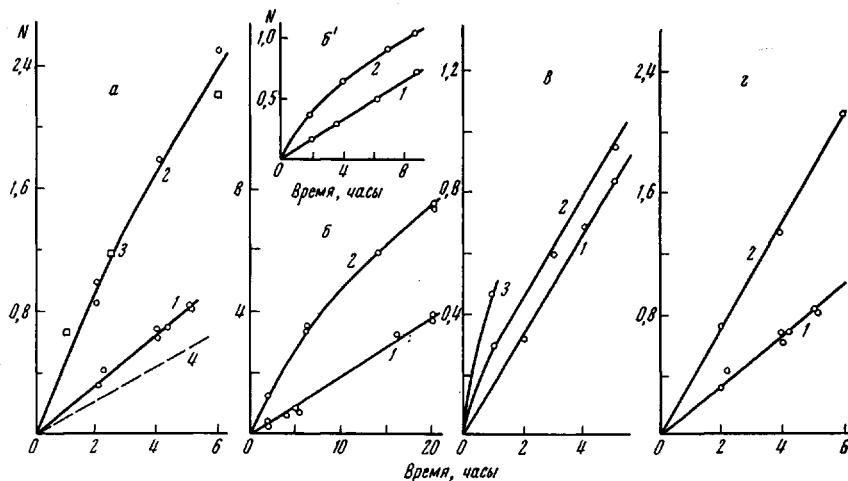


Рис. 2. Зависимость числа разрывов N макромолекул ПММА от времени облучения светом с $\lambda=253,7$ нм на воздухе (*а*–*г*) и в атмосфере гелия (*б*′) в пленках, содержащих добавки:

а: 2 – 1% неозона Д; 3 – 1% неозона Д+3% тинувина П; 4 – 3% тинувина П; *б*: 2 – 4% ДТБФФ; *в*: 2 – 1 и 3 – 4% ПВ; *г*: 2 – 4% ТТБФ. 1 – пленка без добавок

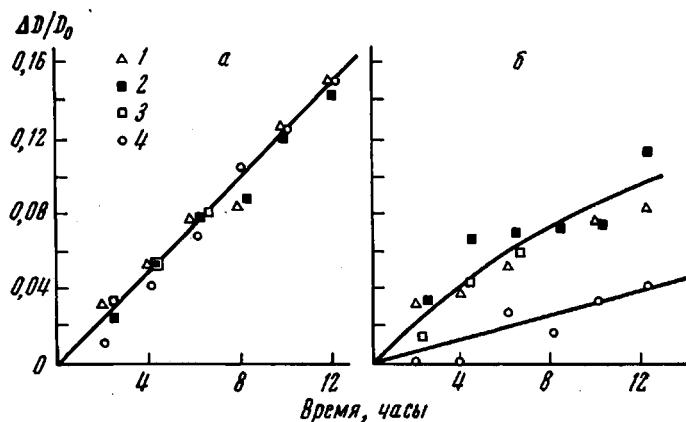


Рис. 3. Кинетические кривые изменения оптических плотностей в области 996 (*а*) и 1465 см⁻¹ (*б*) пленок ПММА, содержащих ДТБФФ (1), ионола (2) и ТТБФ (3) при облучении светом с $\lambda=253,7$ нм на воздухе; концентрации добавок 1%, 4 – ПММА, без добавок

Из рис. 1 видно, что под действием света, поглощаемого полимером и А, антиоксиданты расходуются, причем этот процесс в условиях опытов (интенсивность падающего света $2 \cdot 10^{15}$ см⁻²сек⁻¹, комнатная температура) заканчивается за несколько часов. По этим данным квантовые вы-

ходы фотопревращения исследованных А составляют величину $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$. Сопоставление рис. 1, а и б показывает, что кинетика фотопревращения фенолов (ДТБФФ) и состав продуктов существенно зависят от условий облучения. В атмосфере воздуха превращение происходит быстрее, чем в инертной. Та же закономерность проявляется под действием более длинноволнового света с $\lambda > 290$ нм (светофильтр БС-4), поглощаемого только фенолом. Исследование фотопревращения аминов (неозон Д) также показало, что в атмосфере воздуха реакция идет быстрее и состав продуктов отличается от состава, получаемого в инертной атмосфере. Фотопревращение А индуцирует превращение полимера. На оси ординат рис. 2 отложены значения числа разрывов на одну исходную среднечисленную молекулу $N = ([\eta_0]/[\eta])^{1/\alpha} - 1$ ($[\eta_0]$ и $[\eta]$ — характеристические вязкости исходного и облученного полимеров). При определении числа разрывов предполагалось, что МВР полимера в ходе облучения

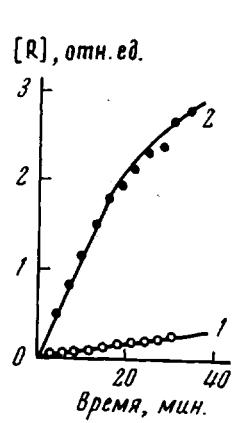


Рис. 4

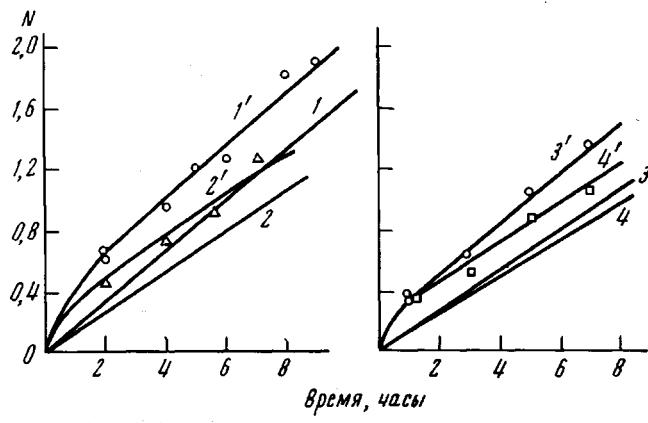


Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые накопления метильных радикалов при облучении пленок ПММА светом с $\lambda > 260$ нм (светофильтр БС-12) в отсутствие добавок (1) и в присутствии 1% фенола (2) при 77°К

Рис. 5. Зависимость N от времени облучения на воздухе ($\lambda = 253,7$ нм) пленок, содержащих 4% ионола без добавки светостабилизатора (1') и с добавками 2% ФЭСК (2'); 1% UV-12 (3') и 2% салола (4'):

1—4 — ПММА без добавок с учетом экранирования светостабилизатором

не изменяется. Как показано в [7], это предположение достаточно хорошо выполняется, проведенные исследования позволили получить значение квантового выхода разрывов чистого ПММА, согласующееся с литературными данными.

Как видно из рис. 2, во всех исследованных системах скорость разрывов в сравнении с контрольными опытами выше на начальных стадиях реакции, когда происходит фотопревращение А. Аналогичное явление наблюдается и в реакции, фотоинициированной перекисью бензоила (ПБ) (рис. 2, в). На более глубоких стадиях реакции кинетика изменения числа разрывов оказывается различной. Для ДТБФФ в гелии (рис. 2, б'), ионола (рис. 5, кривые 1, 1') и ПБ (рис. 2, в) на воздухе скорость разрывов практически та же, что и в контрольных образцах. Для остальных изученных систем и после израсходования А скорость остается повышенной, что можно объяснить образованием фотосенсибилизирующих продуктов. Таким образом, природа фотоинициатора и условия облучения (инертная атмосфера, воздух) существенно влияют на светостойкость на начальной и более глубоких стадиях превращения полимера.

Фотоинициирующее действие А оценивалось также по их влиянию на скорость превращения групп CH_2 и на накопление свободных радикалов. На рис. 3 приведены кинетические кривые изменения оптической плотности в области полосы поглощения 1465 см^{-1} , относимой к деформационным колебаниям групп CH_2 и связей С—Н в группах $\text{O}-\text{CH}_3$ и $\alpha\text{-CH}_3$, а также полосы при 996 см^{-1} , относимой к колебаниям групп $\text{O}-\text{CH}_3$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [8, 9]. Из рис. 3, а следует, что добавки А на скорости разрушения эфирных групп практически не влияют. Поэтому изменение оптической плотности полос 1465 см^{-1} можно, по-видимому, принять за характеристику превращения групп CH_2 . Из рис. 3, б видно, что в присутствии А скорость превращения групп CH_2 существенно возрастает. К сожалению, изменения оптической плотности столь невелики, что трудно проследить за ходом кинетических кривых, подобно тому, как это делалось для числа разрывов.

На рис. 4 приведены кинетические кривые накопления метильных радикалов, образующихся из полимера под действием света, который поглощается в основном А. Из рис. 4 также следует, что фотопревращение А сенсибилизирует превращение полимера.

Таким образом, приведенные выше данные показывают, что фотопревращение типичных А в ПММА индуцирует превращение полимера как при облучении в полосах поглощения полимера и А, так и при облучении в полосе поглощения А. В связи с этим большой интерес представляет исследование возможности подавления фотопреакций А.

Под действием света с $\lambda=253,7 \text{ нм}$ идут реакции



приводящие к образованию свободных радикалов $\dot{\text{R}}_i$, с темновыми и (или) фотохимическими реакциями которых связано изменение свойств полимера RH. В то же время можно ожидать, что А в рассматриваемой системе будет взаимодействовать с активными радикалами



т. е. будет действовать одновременно не только как фотосенсибилизатор, но и как стабилизатор. При этом суммарный эффект от введения А определяется соотношением скоростей реакций (2) и (3), и только устранение реакции (2) позволит получить максимальный эффект защиты. В работе [10] эти соображения привлечены для объяснения эффекта синергизма — усиления эффективности действия светостабилизаторов добавками А. Авторы [10] предположили, что роль светостабилизатора, поглощающего часть света и способного тушить возбужденные состояния А, состоит в торможении реакции (2).

В наших опытах исследовано влияние светостабилизаторов на кинетику разрывов макромолекул ПММА, содержащего добавку ионола (4%).

Из рис. 5 следует, что исследовавшиеся светостабилизаторы не подавляют сколь-нибудь существенно фотохимическую активность ионола. Не подавляют большие добавки (3%) светостабилизатора — тинутина П и фотохимическую активность неозона Д — антиоксиданта другого класса (рис. 2, а). Таким образом, смеси светостабилизаторов с А расходятся с повышенными скоростями. Синергизм отсутствует. Для существования синергизма нужна, по-видимому, существенно более высокая окисляемость полимера, при которой сможет в полной мере проявиться антиокислительная активность А.

Из проведенного исследования видно, что при подборе А для полимеров, эксплуатируемых в условиях облучения УФ-светом, нужно учитывать фотохимическую активность А и продуктов их превращения, а также возможность снижения фотохимической активности А и продуктов их превращения добавками светостабилизаторов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *C. P. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова*, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
2. *G. Scott*, Atmospheric oxidation and antioxidants, Amsterdam, 1965.
3. *И. Фойгт*, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, «Химия», 1972.
4. *K. Thinius*, Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen, Berlin, 1969.
5. *H. J. Heller*, Europ. Polymer J., 5, 105, 1969.
6. *R. B. Fox, L. A. Isaacs, S. Stokes*, J. Polymer Sci., A1, 1079, 1963.
7. *B. И. Гольденберг*, Диссертация, 1971.
8. *H. Nagai*, J. Appl. Polymer Sci., 5, 1697, 1963.
9. *H. A. Willis, P. J. Heudra*, Polymer, 10, 738, 1969.
10. *А. П. Пивоваров, Ю. В. Гак, А. Ф. Луковников*, Высокомолек. соед., A13, 2110, 1971.