

крупных кристаллов с достаточно совершенной структурой. В пленках, полученных из триметилвинилгермана, при рентгенографическом исследовании зафиксированы дифракционные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям 26,21, 3 и 24,7 нм, которые, возможно, относятся к окисной фазе [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ткачук Б. В., Колотыркин В. Н. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977.
2. Ткачук Б. В., Марусий Н. Я., Лаурс Е. П., Маторин Е. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1604.
3. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скалов Ю. А. Рентгенографический и электроптический анализ. М.: Металлургия, 1970.
4. Точицкий Э. И. Кристаллизация и термообработка тонких пленок. Минск: Наука и техника, 1976.
5. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Касевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972, с. 340.

Поступила в редакцию  
4.I.1981

УДК 541(64+14)

#### ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕТА НА ФОТООКИСЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СМЕСЯМИ УФ-АБСОРБЕРОВ И ИНГИБИТОРОВ

Иванов В. Б., Розенбойм Н. А., Ангерт Л. Г.

Для светостабилизации полимеров достаточно давно и широко используют явление синергизма между УФ-абсорберами и ингибиторами [1, 2]. Механизм указанного явления, удовлетворительно описывающий основные качественные закономерности явления, был предложен только в последние годы [3–5]. В соответствии с этим механизмом УФ-абсорбер, поглощающий падающий на полимер свет, снижает скорость фотохимических реакций в глубокорасположенных слоях полимера и, следовательно, скорость расходования ингибитора. Поверхность полимера УФ-абсорбер непосредственно не защищает, однако благодаря действию антиоксиданта, дифундирующего к поверхности из объема образца, достигается и увеличение светостойкости поверхности. Как отмечено в работе [4], в сильно поглощающих образцах полимера с высокой молекулярной подвижностью именно этот механизм обеспечивает основной вклад в наблюдаемый эффект синергизма.

Анализ кинетической схемы фотосенсибилизированного окисления, протекающего как неразветвленная цепная реакция при постоянной скорости инициирования  $w_a$ , позволил получить выражение, связывающее индукционный период с условиями проведения испытания и свойствами полимерного образца [4]. В аналитической форме уравнения для индукционного периода  $\tau$  получены для двух случаев.

1. Для процесса окисления в режиме быстрой диффузии, когда концентрация антиоксиданта А практически одинакова по всему объему образца, в случае сильнопоглощающего образца

$$\tau = \frac{[A]_0 - [A]_1}{w_a} 2,3f\varepsilon cl, \quad (1)$$

где  $[A]_0$  и  $[A]_1$  — концентрации вещества А в начале облучения и после окончания индукционного периода,  $f$  — коэффициент ингибирования,  $\varepsilon$  и

$c$  — коэффициент экстинкции и концентрация УФ-абсорбера,  $l$  — толщина пленки.

2. Для диффузионно-контролируемого процесса аналитическое решение получено при условии, что индукционный период существенно больше, чем характеристическое время диффузии на расстояние  $l$ . При сильном поглощении света образцом

$$\tau = \frac{\pi D \{2,3ecf([A]_0 - [A]_1)\}^2}{4w_a^2} \quad (2)$$

В этом случае величина индукционного периода существенно зависит от коэффициента диффузии антиоксиданта  $D$ .

Из полученных выражений видно, что не только величина эффекта синергизма, но и форма зависимости периода индукции от  $w_a$  и, следо-

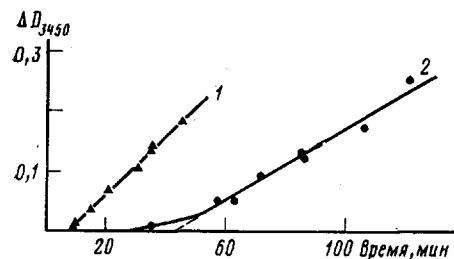


Рис. 1

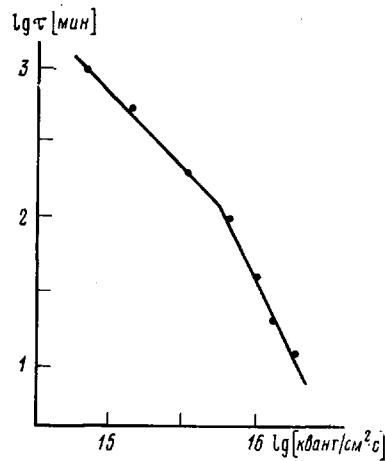


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые ( $\Delta D_{3450}$  — оптическая плотность при  $3450 \text{ см}^{-1}$ ) накопления гидроперекисных групп при сенсибилизированном бензилом (0,13 моль/кг) окислении пленок полибутадиена толщиной 100 мкм под действием света с  $\lambda = 365 \text{ нм}$ . В качестве ингибитора образцы содержат  $8,5 \cdot 10^{-4}$  моль/кг эфира 4-окси-3,5-ди-трит-бутилфенилпропионовой кислоты и пентаэритрита (1, 2), а в качестве светостабилизатора —  $4,4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазола (2).

Рис. 2. Зависимость индукционного периода от интенсивности света, падающего на образец. Концентрации добавок указаны в подписи к рис. 1

вательно, от интенсивности света  $I$  будет определяться условиями испытаний светостойкости образца.

Данная работа посвящена изучению влияния интенсивности света на величину индукционного периода. При этом основное внимание обращено на количественное соответствие между экспериментально определяемыми величинами индукционных периодов и значениями, полученными на основании расчетов по уравнениям (1) и (2).

В опытах использовали полибутадиен марки СКД-ЛПР с  $M \sim 250\,000$ , очищенный от стабилизаторов и примесей двукратным переосаждением из бензольных растворов сначала ацетоном, а затем изопропанолом. Пленки толщиной  $\sim 100 \text{ мкм}$  получали, испаряя раствор полимера в хлороформе на подложках из полипропилена. Необходимые добавки вводили в раствор полимера. Бензил ( $C_6H_5CO_2$ ) и 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазол очищали перекристаллизацией из этанола, эфир 4-окси-3,5-ди-трит-бутилфенилпропионовой кислоты и пентаэритрита — из гептана. Пленки облучали на воздухе при  $20 \pm 2^\circ$  светом с  $\lambda = 365 \text{ нм}$ , выделенным из общего излучения лампы ДРП-1000 с помощью светофильтров УФС-6 и БС-7. Интенсивность света изменяли нейтральными светофильтрами и измеряли с помощью термоэлемента РТН-20С. За кинетикой окисления следили по изменению поглощения гидроксильных групп в области  $3450 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 1 приведены кинетические кривые фотоокисления пленки полибутидieneа, сенсибилизированного бензилом. В качестве ингибитора полимер содержал эфир 4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилпропионовой кислоты и пентаэритрита (Ирганокс-1010). Видно, что УФ-абсорбер значительно увеличивает индукционный период фотоокисления. Изучение зависимости величины индукционного периода от интенсивности падающего на образец света показало, что форма экспериментальной кривой соответствует расчетной (рис. 2). Можно выделить два линейных участка  $\tau \sim 1/I$  и  $\tau \sim 1/I^2$ , соответствующих уравнениям (1) и (2). Зная величину  $\tau$  в области интенсивностей, характерных для диффузионно-контролируемого процесса (на участке линейной зависимости  $\tau$  от  $1/I^2$ ), можно определить коэффициент диффузии ингибитора  $D$ . Величину  $f/w_i$ , необходимую для расчетов, определяли по величине  $\tau$  в отсутствие УФ-абсорбера. Величину  $[A]_1$  полагали близкой к нулю, т. е. считали, что  $[A]_1 \ll [A]_0$ . Определяемое таким образом значение  $D$  составляет  $4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ .

По имеющимся литературным данным, в полибутидieneе для веществ с близкой ММ при комнатной температуре значения коэффициентов диффузии составляют по порядку величины  $10^{-8} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . Так, для фенил- $\beta$ -нафталамина  $D = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  [6], для бис-[2-окси-5-метил-3-(1'-метилциклогексил)фенил]метана  $- 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  [7], а для гексахлор-*n*-ксилона  $- 7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  [8]. Расчеты по уравнению (1) дают значения  $\tau$ , совпадающие в пределах ошибки опытов ( $\sim 20\%$ ) с экспериментальными. Это позволяет считать, что уравнения (1) и (2) пригодны для количественного описания эффекта синергизма в полимерах. Для практических важных систем необходимо учитывать, однако, что величина  $w_i$  может меняться в ходе процесса.

Авторы выражают признательность В. Я. Шляпинтоху за обсуждение результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Scott G. Atmospheric oxidation and antioxidants. Amsterdam: Elsevier, 1965, 528 p.
2. Левин П. И., Михайлов В. В., Медведев А. И. Ингибирование процессов окисления полимеров смесями стабилизаторов. М.: ЦНИИТЭХим, 1970, 118 с.
3. Иванов В. Б., Розенбойм Н. А., Ангерт Л. Г., Шляпинтох В. Я. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 3, с. 609.
4. Ivanov V. B., Burlatsky S. F., Rozenboym N. A., Shlyapintokh V. Ya. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 1, p. 65.
5. Розенбойм Н. А., Ангерт Л. Г., Иванов В. Б., Шляпинтох В. Я. Каучук и резина, 1980, № 2, с. 31.
6. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирличев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.: Химия, 1976. 358 с.
7. Гришин Б. С., Туторский И. А., Юровская И. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1967.
8. Туторский И. А., Юровская И. С., Гришин В. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 25.

Институт химической физики АН СССР  
Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
20.I.1981