

УДК 620.193.91

## МЕХАНИЗМ СВЕТОВОГО СТАРЕНИЯ И СВЕТОСТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Ю. А. Ершов, С. И. Кузина и М. Б. Нейман

В настоящей работе рассматриваются процессы, сопровождающие световое старение полимеров при одновременном действии кислорода, ультра-фиолетового и видимого света, а также отличительные черты этих процессов и возможные пути стабилизации полимерных материалов.

В природных условиях солнечная радиация приводит к быстрому механическому разрушению нестабилизированных полимерных материалов. Светостабилизация полимерных материалов является одной из важнейших задач, ввиду широкого применения этих материалов<sup>1</sup> в космической технике, народном хозяйстве и быту.

Авторы не ставят своей целью максимальный охват всей вышедшей по данному вопросу литературы, которая за последние 5—6 лет стала довольно обширной, и основное внимание уделяют механизмам процессов, протекающих при светостарении и методам их изучения. Библиография — 122 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Изменение эксплуатационных свойств полимеров при светостарении . . . . .	289
2. Кинетическая схема фотохимических процессов при светостарении . . . . .	292
3. Механизм иницирования при светостарении. Возбужденные состояния . . . . .	294
4. Природа радикалов, образующихся при УФ облучении полимеров . . . . .	300
5. Кинетика образования продуктов светостарения . . . . .	306
6. Механизм сенсibilизации и светостабилизации полимеров . . . . .	312
7. Методы ускоренного светостарения . . . . .	317

## 1. Изменение эксплуатационных свойств полимеров при светостарении

В большинстве работ по светостарению исследовались изменения механических свойств полимеров в зависимости от времени и условий облучения<sup>2-6</sup>. Это вполне естественно, так как потребителя интересует в первую очередь стабильность таких свойств материала, как упругость, прочность, адгезия, постоянство размеров и др. Однако большинство опубликованных работ носит сугубо прикладной характер и сводится к простой констатации величин происходящих изменений и влиянию на эти изменения различных светостабилизаторов.

Наиболее распространенными являются механические методы испытания полимеров. Они доступны и обладают хорошей чувствительностью. Чаще других определяют изменения предела прочности и относительного удлинения образцов полимеров в зависимости от времени облучения. Для потребителя это дает практически исчерпывающие данные об эксплуатационных свойствах материала, однако для направленного увеличения светостойкости полимеров необходимо знать внутренний механизм наблюдаемых изменений.

Количественная теория<sup>7-9</sup>, связывающая механические характеристики полимерного материала с химической структурой и характером надмолекулярных структур, находится лишь в стадии развития. Далеко

не всегда ясна связь следующих изменений полимерных материалов при светостарении: изменения химической структуры в результате фотохимических превращений, изменения надмолекулярных и соответственно кристаллических структур в результате изменения химической структуры, и изменение механических свойств в результате изменения кристаллической структуры. Совершенно очевидно, что при исследовании воздействия света на механические свойства необходимо проследить всю цепь превращений. Только в этом случае можно надеяться на установление количественной связи первого и последнего этапов процесса светостарения.

Показательны работы, проводимые Бальтенасом<sup>10-12</sup> и Одзава с сотр.<sup>5</sup> Так был исследован ряд образцов полиэтилена, отличающихся количеством локальных напряжений в дефектах<sup>10</sup>: термообработанная в вакууме выше температуры плавления пленка (60 мк), наиболее близкая к равновесию (1), экструдированная в условиях горячей ориентации и быстрого охлаждения пленка (60 мк) с большой анизотропией механических свойств, нерегулярной сферолитной структурой и внутренними локальными напряжениями (2), полученные холодной вытяжкой образцы (шейка) с разрушенной до фибрилл сферолитной структурой и наибольшим количеством локальных напряжений (3), УФ облучение проводили на установке с лампой ПРК-2 при температуре 40° на воздухе в течение 20 часов<sup>13</sup>. При переходе от образцов (1) с однородной сферолитной структурой к образцам (2) и (3) с увеличивающейся степенью дефектности структуры наблюдается увеличение скорости накопления карбонильных групп (по данным ИК спектров), более быстрое падение механической прочности и увеличение желтизны образцов. Указанные наблюдения согласуются с представлением<sup>14</sup> об уменьшении прочности химических связей при увеличении механических напряжений в образцах.

Исследование термограмм тех же образцов показывает, что при светостарении кристалличность во всех случаях повышается на 6—8%. Отсюда можно сделать вывод, что при светостарении в первую очередь разрываются химические связи в области локальных напряжений, вследствие чего возможен переход звеньев из дефектных областей в кристаллическую решетку. Происходит так называемая деструктивная кристаллизация. Увеличение кристалличности при старении отмечали и другие авторы<sup>5, 15, 16</sup>. Таким образом, изменение свойств полимерного материала при светостарении определяется в основном характером дефектов, а не структурой кристаллической решетки<sup>10</sup>.

Весьма наглядны в этом отношении данные, приведенные в работе<sup>12</sup>. Структура полиэтиленового покрытия алюминиевой фольги определяется в значительной мере способом его получения. На рис. 1 приведены микрофотографии сечения полиэтиленовых покрытий, полученных путем вихревого напыления в псевдооживленном слое порошка полиэтилена при 200°. При медленном охлаждении полученного покрытия на воздухе образуется структура с большими кольцевыми сферолитами (рис. 1а). При быстром охлаждении водой получают менее крупные, без видимых колец, сферолиты (рис. 1б). Кроме того, в последнем случае возникают аморфные области, особенно у поверхности покрытия, без видимой сферолитной структуры. Оказывается, что покрытие с кристаллической поверхностью более устойчиво к действию УФ света. На рис. 2 приведены микрофотографии поверхности покрытия после 30 часов облучения. На покрытии с кристаллической поверхностью (рис. 2а) трещины почти отсутствуют, в то время как покрытие с аморфной поверхностью (рис. 2б) практически вышло из строя из-за образования большого количества трещин.

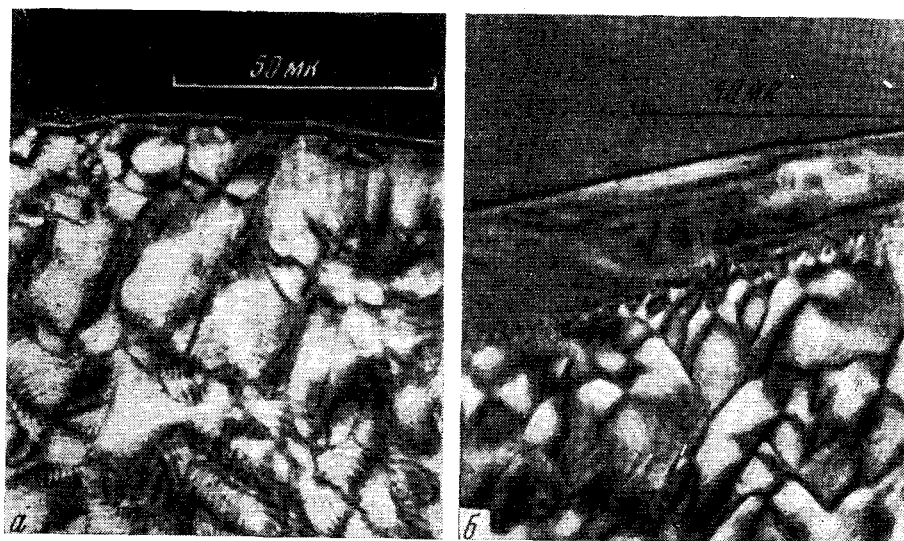


Рис. 1. Сферолитная структура полиэтиленового покрытия в поперечном разрезе  
а) получено вихревым напылением, охлаждение на воздухе, б) то же, охлаждение в воде

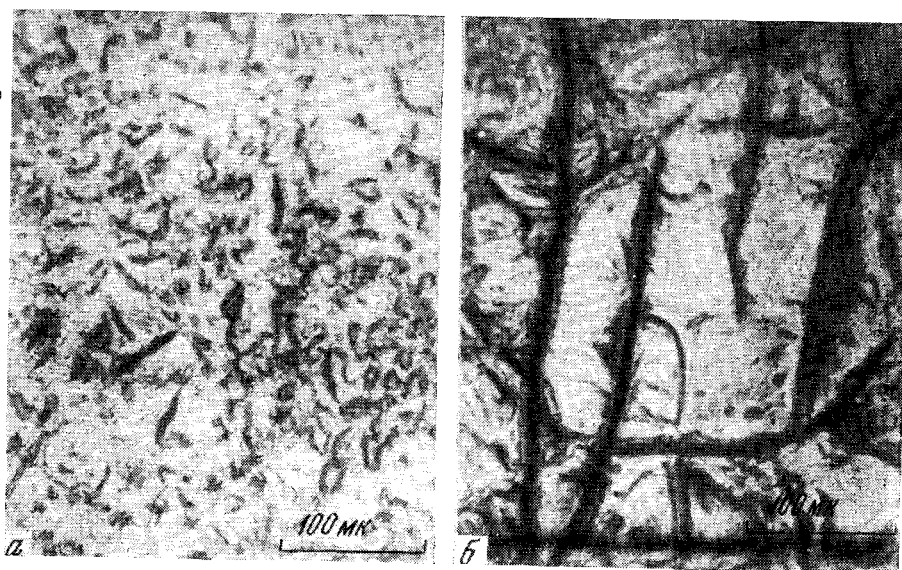


Рис. 2. Микрофотографии поверхности полиэтиленового покрытия (вид сверху) после 30 часов облучения УФ светом: а) охлаждение на воздухе, б) охлаждение водой

Различие в структурах полимера в свою очередь обусловлено химическими превращениями его при получении покрытия. Причиной образования крупносферолитной структуры при вихревом напылении, видимо, является термоокисление полиэтилена. При термоокислении в расплаве происходит разрыв макромолекул с образованием свободных радикалов, реакции которых ведут к образованию кислородсодержащих групп и сшиванию цепей. Предполагается<sup>17</sup>, что эти химические пре-

вращения значительно изменяют условия образования зародышей кристаллизации (нуклеации), в результате чего скорость их образования падает. Происходит изменение соотношения скоростей нуклеации и кристаллизации, в результате чего образуются крупные сферолиты. Возникновение аморфных областей при быстром охлаждении обусловлено резким падением скорости нуклеации. В неокисленном полиэтилене подобные аморфные области отсутствуют. Увеличение скорости светоста-рения покрытия при наличии аморфных областей может быть вызвано

большей проницаемостью его по отношению к кислороду.

Зависимость светостойкости от размеров кристаллических областей и степени ориентации пленок полиэтилена низкого давления исследовалась при облучении на везеро-метре светом 360–420 нм<sup>5</sup>.

Размер кристаллитов и молекулярный вес при облучении меняются мало. Интересно отметить, что переплавка образцов полностью восстанавливает их механические свойства. Авторы объясняют это тем, что фотоокислению подвергаются в первую очередь аморфные области полимера, затем появляются новые области кристалличности, а крупные кристаллы под действием кван-

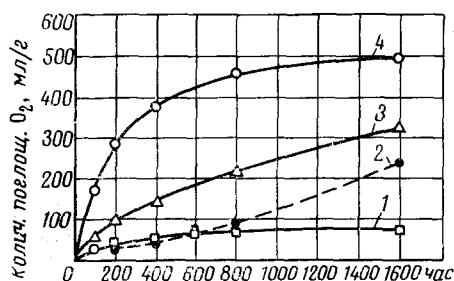


Рис. 3. Зависимость поглощения кислорода от разветвленности образцов полиолефинов при облучении их УФ светом 280 нм при 50°. 1 — линейный полиэтилен, 2 — разветвленный полиэтилен, 3 — изотактический полипропилен, 4 — поли-4-метилпентен-1

тов большой энергии распадаются, создавая участки внутренних напряжений с ослабленными химическими связями.

Косвенным указанием на связь светостабильности полимера со строением его макромолекул являются результаты окисления полимеров различной степени разветвленности<sup>18</sup>. При УФ облучении (280 нм) полиолефины поглощают кислород с различной скоростью в зависимости от степени разветвления (рис. 3).

Таким образом, из перечисленных работ видно, что химические превращения являются хотя и важным, но далеко не единственным фактором, определяющим механическую прочность при светостарении полимерного материала, и это нужно особенно учитывать при термической переработке полимеров.

Наиболее подробно связь механических свойств и химических превращений при светостарении полимеров изучена на примере образования сшивок при УФ облучении. Большое число работ в этом направлении стимулировано наличием теории сшивки, подробно разработанной для радиационного старения полимеров под действием ионизирующих излучений<sup>19, 20</sup>. Хотя структурообразование имеет место и здесь, химические превращения в этом случае играют решающую роль, что дает возможность установить некоторые количественные соотношения между числом сшивок и механическими свойствами.

## 2. Кинетическая схема фотохимических процессов при светостарении

С точки зрения кинетики процесс светостарения полимеров можно разбить на ряд стадий, каждая из которых характеризуется своей константой скорости. Эти стадии могут протекать как последовательно, так и параллельно. В последнем случае наблюдается ряд конкурирующих

реакций, одна из которых, в зависимости от условий, может оказаться преобладающей.

Среди большого числа работ, посвященных светостарению различных полимеров, работ с кинетическим анализом полученных результатов на основе системы кинетических уравнений мало. Это довольно примечательный факт, поскольку исследования по светостарению по существу своему кинетические, так как всегда исследуются изменения той или иной величины в зависимости от времени облучения. Отсутствие кинетического анализа обусловлено трудностями, связанными с составлением и решением адекватной системы кинетических уравнений, а также со сложностью анализа малых количеств продуктов.

В данной работе сделана попытка составить такую систему и проведен, по-возможности анализ решений.

1. Инициирование:



где:  $S$  — макромолекула, содержащая поглощающую группу в основном синглетном состоянии,  $S^*$  — та же макромолекула с поглощающей группой в возбужденном синглетном состоянии.

2. Переход в исходное состояние (флуоресценция) путем высвечивания:



3. Переход в триплетное возбужденное состояние и безызлучательный переход, не сопровождающийся диссоциацией:



здесь  $\tilde{S}$  — молекула с возбужденными колебательными состояниями.

4. Переход в исходное состояние путем синглет-синглетного переноса энергии (тушение флуоресценции):



где  $A$  — молекула акцептора.

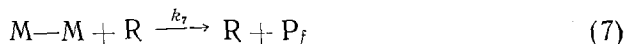
5. Превращение триплетного состояния:



6. Фотодиссоциация:

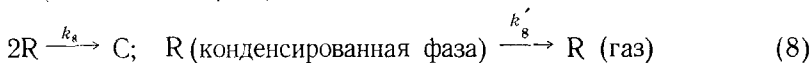


7. Образование фотолитических продуктов:



здесь  $M-M$  — участок макромолекулы без поглощающего центра.

8. Сшивки (обрыв цепи) и диффузия микрорадикалов из полимерной матрицы (линейный обрыв):



9. Окислительные процессы:



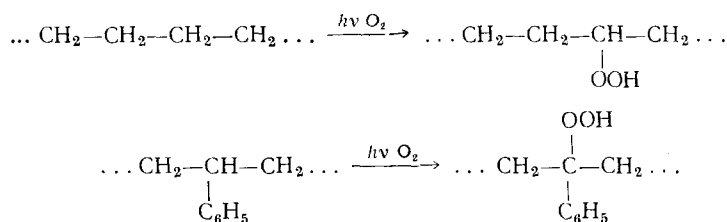
здесь  $P_0$  — продукты, получающиеся через пероксирадикал;  $k_1-k_9$  —

константы скорости соответствующих процессов,  $\nu$  — частота действующего света;  $\nu'$  — частота света, испускаемого при флуоресценции (в общем случае  $\nu \neq \nu'$ ). Обращение стадии (4) дает сенсбилизацию через примеси.

Несмотря на большое число стадий, приведенных выше, схема в значительной степени упрощена, в частности предполагается, что светостарение идет в основном через синглетные состояния, сложные стадии (7) и (9) описываются значением брутто-константы, не учтено гашение кислорода, предполагается, что различные радикалы имеют одинаковую реакционную способность (одноцентровое приближение).

Стадии (1) — (8) определяют кинетику светостарения в отсутствие кислорода, т. е. фотолиза. Вся совокупность стадий (1) — (9) описывает окислительное старение. Поскольку все процессы фотолиза могут иметь место при окислительном светостарении, вполне понятно появление большого числа работ, посвященных фотолизу различных полимеров. Определение кинетических параметров фотолитического разрушения полимеров проще, чем в случае окислительного старения, и позволяет получить важные сведения по инициированию фотохимических процессов.

Обычно <sup>21–24</sup>, первые 4 стадии схемы, описывающие физические процессы фотоактивации и дезактивации, не детализируют и объединяют в одной стадии инициирования. Например, стадии инициирования фотоокисления полиэтилена <sup>21, 25</sup> и полистирола <sup>26</sup> описываются следующим образом:



Несомненно, подобные схемы весьма затрудняют понимание наиболее важной стадии светостарения — инициирования, а в случае фотолиза на солнечном свете ( $\lambda = 290 \text{ нм}$ ) совершенно неясна природа центров поглощения света, так как например, чистые парафины в указанной области прозрачны.

### 3. Механизм инициирования при светостарении. Возбужденные состояния

Основное отличие фотохимических реакций от темновых обусловлено характером инициирования всего процесса в целом. В темновой реакции энергия, необходимая для преодоления активационного барьера, черпается из внутренней энергии системы, скорость и механизм процесса при данных условиях определяются температурой системы.

В фотохимической реакции энергия берется извне в виде квантов электромагнитного излучения, при заданной температуре системы скорость и механизм процесса определяются интенсивностью иницирующего излучения и его спектральным распределением.

Обычно <sup>27, 28</sup> к первичному фотохимическому акту относят химическое превращение возбужденной в результате поглощения света молекулы с образованием одного или нескольких первичных фотохимических продуктов. Однако уже само по себе поглощение света является по существу химическим превращением молекулы. Действительно, химиче-

ские свойства молекулы определяются строением ее электронной оболочки, а при поглощении света последняя претерпевает значительные изменения, и возбужденная молекула по своим химическим свойствам, в частности реакционной способности, может резко отличаться от молекулы в нормальном состоянии<sup>29, 30</sup>.

Очевидно, для теоретического предсказания характера возбуждения полимерной молекулы, а следовательно, и всего процесса светостарения, в зависимости от интенсивности падающей радиации и ее спектрального распределения необходимо иметь четкое представление о характере поглощающих групп и их электронных состояниях.

Основная доля излучения Солнца на уровне моря приходится на длинноволновую область больше 300 нм, и лишь незначительная часть — на область меньше 300 нм. Спектры поглощения наиболее распространенных полимеров — поливинилхлорида, полиметилметакрилата, полистирола, полиэтилена, полипропилена, целлюлозы, полиамидов и др. не имеют полос поглощения в области больше 300 нм и поэтому они, казалось бы, не должны были подвергаться светостарению. Однако эти полимеры

подвергаются быстрому разрушению на солнечном свете. Отсюда следует, что именно небольшая доля коротковолнового излучения Солнца в области 300 нм инициирует вторичные фотохимические процессы, приводящие к светостарению полимеров. В эту область заходят крылья полос поглощения, приписываемые карбонильным группам и полиеновым сопряженным структурам (для ацетона длинноволновая полоса лежит в области  $\lambda_{\text{макс}} = 280$  нм<sup>31</sup>, а для  $\text{CH}_3 - (\text{CH}=\text{CH})_4 - \text{CH}_3$  — в области  $\lambda_{\text{макс}} = 290$  нм<sup>32</sup>). Эти группы и структуры можно рассматривать как центры инициирования светостарения в тех полимерах, мономерные звенья которых не содержат поглощающих групп\*. Карбонильная группа может входить в состав мономерного звена полимера, например в полиаидах, полиметакрилатах и др. В карбоцепных полимерах, таких, как полиэтилен, полипропилен, полистирол, карбонильные группы и двойные связи возникают в процессе термического окисления при полимеризации и переработке полимеров.

Косвенным доказательством роли С=О-групп в процессах светостарения полимеров могут служить данные по фотодеструкции поливинилхлорида (светом с  $\lambda = 300$  нм). Фотодеструкция значительно ускорялась при добавлении к полимеру ацетона<sup>33, 34</sup>.

Кажущееся отсутствие соответствующих полос в спектрах поглощения полимеров обуславливается малой концентрацией инициирующих групп и зачастую тем, что такие полосы маскируются сильными полосами химических групп, входящих в мономерное звено полимера. Например, в случае полистирола спектр определяется в основном поглощением фенильных колец. Ввиду трудности непосредственного спектрального определения поглощающих групп указанного типа прибегают к косвенным методам (например к измерению спектра активации — зависимости квантового выхода фотопроцесса от длины волны инициирующего излучения<sup>35, 36</sup>) рис. 4.

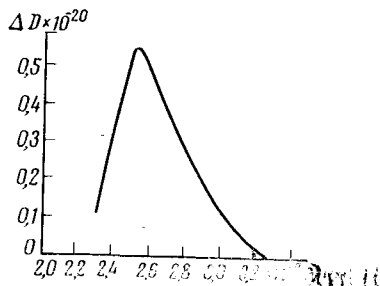


Рис. 4. Изменение оптической плотности поливинилхлорида в зависимости от длины волны УФ излучения на падающий квант

\* Инициирование может, конечно, осуществляться и через молекулы загрязнений.

Было также показано,<sup>37</sup> что максимальная люминесценция полипропилена наблюдается при возбуждении светом  $\lambda = 280$  нм, хотя в этой области нет видимого максимума поглощения. Так как интенсивность люминесценции примерно пропорциональна числу возбужденных молекул, можно предположить, что при облучении светом этой длины волны будет происходить наиболее интенсивное разрушение полимера.

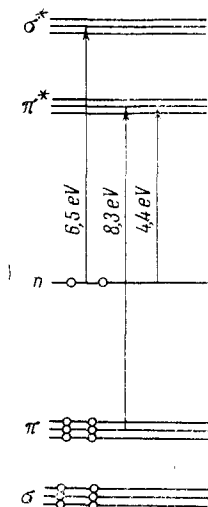


Рис. 5. Схема одноэлектронных уровней карбонилсодержащей молекулы

Ввиду особой роли карбонильных групп в светостарении различных полимеров рассмотрим подробнее электронную структуру (в качестве модельной) сложных карбонилсодержащих молекул<sup>30, 38</sup>. Необходимо отметить, что УФ спектры, а следовательно, и электронная структура соответствующих карбонильных соединений полимеров практически не изучены, в связи с чем приводимые данные пригодны лишь для приближенного предсказания хода фотохимических процессов в полимерах.

Электронная структура карбонилсодержащего соединения в районе группы  $C=O$  определяется наличием трех групп электронов:

1) несвязывающие  $n$ -электроны, находящиеся в валентной оболочке атома кислорода, но не вступающие в химическую связь; 2) связывающие  $\pi$ -электроны, волновая функция которых антисимметрична по отношению к плоскости, проходящей через связь  $C=O$ , и 3) связывающие  $\sigma$ -электроны, волновая функция которых симметрична относительно оси связи  $C=O$ .  $\pi$ -Электроны обычно делокализованы в районе группы  $C=O$ ,  $\sigma$ -электроны локализованы у связываемых атомов.

В одноэлектронной схеме этим трем группам электронов соответствуют три группы уровней (рис. 5). Основному состоянию молекулы соответствует такое заполнение одноэлектронных состояний, которое обеспечивает минимальное значение общей энергии молекулы.

Возбужденное состояние молекулы возникает в результате перехода одного из электронов  $n$ -,  $\pi$ - или  $\sigma$ -уровней на  $\pi^*$ - или  $\sigma^*$ -уровень с антисвязывающим характером. В зависимости от характера перехода возбужденные состояния обозначаются следующим образом:  $S_{n\pi^*}$ -(синглетное  $n\pi^*$ )-состояние молекулы, возникающее при переходе 2  $p$ -электрона с  $n$ -орбитали на антисвязывающую  $\pi^*$ -орбиталь,  $T_{n\pi^*}$ -триплетное  $n\pi^*$ -состояние — то же, но с изменением спина системы и т. д.

Электронные полосы поглощения, приписываемые карбонильной группе, обусловлены соответствующими переходами. Коротковолновая полоса  $\lambda_{\text{макс}} = 150$  нм (8,3 eV) обусловлена переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$ , средняя полоса  $\lambda_{\text{макс}} = 190$  нм (6,5 eV) соответствует переходу  $n \rightarrow \sigma^*$ , и длинноволновая, наиболее интересная с точки зрения светостарения, полоса  $\lambda_{\text{макс}} = 280$  нм (4,4 eV) обусловлена переходом  $n \rightarrow \pi^*$ . В области длинноволновой границы этой полосы  $\lambda = 340$  нм (3,6 eV) наблюдается колебательная структура. При указанном переходе в этой полосе возможно возникновение как  $S_{n\pi^*}$ , так и  $T_{n\pi^*}$ -возбужденных состояний. Именно эти состояния являются исходными в фотохимических превращениях, которым подвергаются различные полимеры с карбонильной группой при светостарении и именно концентрация этих состояний должна входить в кинетические уравнения, описывающие светостарение того или иного полимера.

Поскольку при обычных условиях наблюдения основную роль играет поглощение в области около 300 нм, то ниже под  $S^*$  следует понимать  $S_{n\pi^*}$ -состояние.



Уравнения (2) — (6) кинетической схемы светостарения описывают процессы деградации энергии электронного возбуждения, поглощенной в первичном акте (1). Соотношение между скоростями этих процессов определяет, в конечном счете, скорость светостарения. Так, например, число разрывов цепи макромолекулы (деструкция), губительно влияющих на механические свойства полимера, определяется (см. ниже) соотношением  $D = k_6 \int_0^t (S^*) dt = k_6 (\bar{S}^*) t$ , где  $(\bar{S}^*)$  среднее значение кон-

центрации возбужденных состояний за время экспозиции  $t$ , т. е. с возрастанием  $(S^*)$  скорость деструкции полимера увеличивается. Однако, если скорости процессов (2) — (5) велики, концентрация возбужденных состояний, а следовательно, и скорость деструкции незначительна.

Данные о величине констант  $k_2$  —  $k_5$  можно получить, используя методы исследования спектров люминесценции.

Многие полимеры в твердом и растворенном состояниях обладают яркой люминесценцией. Были качественно исследованы самые разнообразные по своему химическому строению полимеры, в том числе биополимеры<sup>39</sup>. Спектры люминесценции\* всех исследованных полимеров распространяются в виде непрерывного континуума на область 300—700 нм (использовался стеклянный спектрограф ИСП-51). Эта люминесценция не является характеристической. Она состоит из постоянных по положению максимумов в красной части континуума и примыкающего к ним широкого диффузного максимума в сине-фиолетовой части. Последний максимум меняет свое положение от соединения к соединению и от изменения величины молекулярного веса в одном и том же гомологическом ряду.

В работе<sup>39</sup> не приведено объяснение изменениям спектра люминесценции и их происхождению. Можно предположить, что наблюдаемое свечение вызвано наличием в полимере примесных групп, например концевых, представляющих собой часть молекулы инициатора. Относительное содержание таких групп, а следовательно, и выход люминесценции, должны падать с увеличением молекулярного веса.

Более тщательное исследование люминесценции различных полимеров проведено Чарлсби и Партриджем<sup>40, 41</sup>. Основной задачей этих работ было установление природы центров термолюминесценции, наблюдаемое при разогревании образцов полимеров, подвергнутых при 77° К воздействию гамма- или УФ излучения; попутно изучалась люминесценция тех же полимеров при комнатной температуре, возбуждаемая УФ светом различных длин волн. В случае полиэтилена, полипропилена, полистирола и политетрафторэтилена спектр люминесценции представляет собой наложение спектров флуоресценции в области 300—400 нм и фосфоресценции в области 400—600 нм. Спектры термолюминесценции тех же полимеров в основном аналогичны спектрам их люминесценции.

На рис. 6 приведен спектр люминесценции полиэтилена, разложенный на ультрафиолетовую ( $A'$ ) и видимую ( $A''$ ) составляющие. Спектры люминесценции полиэтилена низкой и высокой плотности представляют собой наложение по крайней мере четырех спектров, которые различаются по структуре и предельной длине волны возбуждения. Полный спектр  $A''$  фосфоресценции полиэтилена состоит из серии острых колебательных пиков на фоне широкой спектральной полосы. Спектр  $B$  получается, когда на пути возбуждающего пучка ставят стеклянный фильтр,

\* Наблюдаемое свечение называли флуоресценцией<sup>39</sup>, не приводя соответствующих доказательств (см. ниже).

пропускающий свет с длиной волны больше 300 нм. Спектр *C* получается с фильтром, пропускающим свет с длиной волны больше 350 нм. Различие между спектром *A''* и суммой спектров *B* и *C* может быть обусловлено наличием ненаблюдаемого спектра *D*. При длине волны больше 420 нм фосфоресценция не возбуждается.

Спектр фосфоресценции полистирола очень близок к спектрам фосфоресценции ацетофенона и бензофенона, изученным Каша<sup>42</sup>. Каша относит спектр фосфоресценции бензофенона и ацетофенона к  $n \rightarrow \pi^*$  переходу карбонильной группы. Расстояние между четко выраженными компонентами колебательной структуры, соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы: 1665  $\text{см}^{-1}$  для бензофенона и 1690  $\text{см}^{-1}$  для ацетофенона. В спектре фосфоресценции полистирола этот интервал составляет  $1600 \pm \pm 150 \text{ см}^{-1}$ . Большое сходство спектров фосфоресценции полистирола со спектрами бензофенона и ацетофенона едва ли можно отнести к изолированным примесям последних. Наиболее вероятно, что фосфоресценция полистирола обусловлена наличием небольшого количества карбонильных групп, возникших в полимере при его получении. Возможны три типа карбонильных групп — две концевые и одна, распределенная по закону случая:

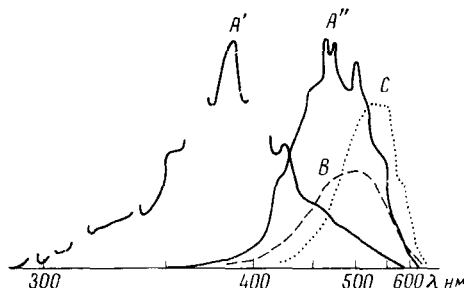
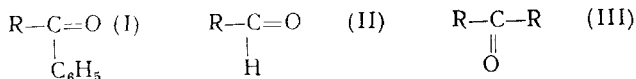


Рис. 6. Спектр люминесценции полиэтилена: *A'*, *A''* — полный спектр люминесценции, *B* — спектр фосфоресценции, полученный при облучении полиэтилена через стеклянный фильтр, *C* — спектр фосфоресценции, полученный при облучении полиэтилена через фильтр, пропускающий свет с  $\lambda > 350 \text{ нм}$ . Спектры даны в различных шкалах интенсивностей

полимере при его получении. Возможны три типа карбонильных групп — две концевые и одна, распределенная по закону случая:



Наличием этих групп можно объяснить особенности наблюдаемых спектров фосфоресценции. Группы типа (I) должны дать спектр, аналогичный спектру ацетофенона, но сдвинутый в красную область из-за наличия тяжелого заместителя алкильного типа — цепи полистирола, как это наблюдается для алкилзамещенных метилкетонов<sup>43</sup>. Спектры группы (II) и (III) должны иметь сходство со спектрами алифатических альдегидов и кетон, а также полиэтилена, если спектр фосфоресценции последнего обусловлен карбонильными группами. Эти предположения подтверждаются экспериментальными данными. В частности, спектр флуоресценции полистирола может быть отнесен к излучению карбонильных групп.

Совершенно очевидно, что люминесценция полистирола не связана со спектрами фосфоресценции и флуоресценции толуола (как должно было бы быть в том случае, если изолированные фенильные группы макроцепи обуславливали бы основную часть излучения), так как 0,0-полосы толуола лежат соответственно в районе 270 и 347 нм<sup>44</sup>. Они не могут быть также связаны с концевыми группами, так как полистирол получен термической полимеризацией.

Люминесценция полиэтилена не может быть обусловлена свойствами полиэтиленовых цепей, так как насыщенные углеводороды не люминесцируют. В связи с этим интересно отметить что весь спектр люми-

несценции наблюдается даже в сравнительно чистых парафинах, как например, в случае пентатриаконтана, нанесенного тонким слоем на кварцевую подложку.

Можно предположить, что люминесценция полиэтилена обусловлена наличием двойных связей в цепи. Эванс<sup>45</sup> показал, что триплетная 0,0-полоса поглощения этиленов лежит в районе 350 нм, а Вилькинсон и Малликен<sup>46</sup> обнаружили около 250 нм синглетную 0,0-полосу. Учитывая наличие «бесконечно длинного» алкильного заместителя в полиэтилене, можно предположить возможность соответствующего сдвига этих полос в район наибольших длин волн, наблюдаемых в спектрах фосфорес-

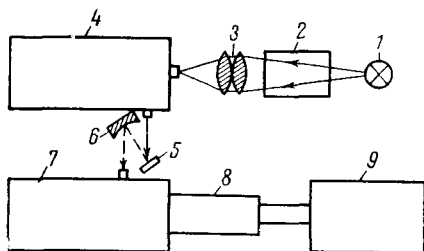


Рис. 7. Схема установки для снятия спектров люминесценции: 1 — ртутная лампа ДРЛ-500, 2 — водяной фильтр для поглощения теплового излучения, 3 — кварцевый конденсор, 4 — зеркальный монохроматор ЭМР-3, 5 — образец, 6 — параболическое зеркало, 7 — монохроматор СФД-2, 8 — фотоумножитель ФЭУ-19М, 9 — усилитель У2-4

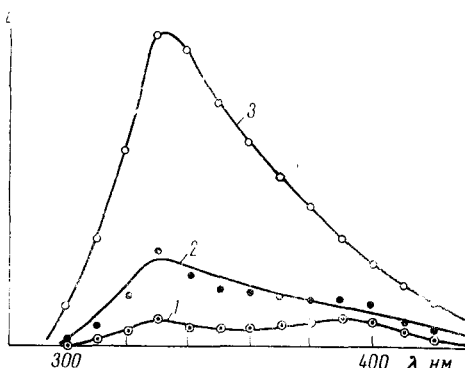


Рис. 8. Влияние тинувина П (0,01 моль/кг) на люминесценцию полипропилена: 1 — наблюдаемый спектр люминесценции полимера с тинuviном П, 2 — спектр люминесценции полимера с тинuviном П, направленный на реабсорбцию и экранирование, 3 — наблюдаемый спектр люминесценции полимера без добавки тинувина П, L — интенсивность люминесценции в относительных единицах. Длина волны возбуждающего света  $\lambda = 280,4$  нм

ценции полиэтилена при 380 и 295 нм соответственно. Однако до сих пор не удавалось наблюдать достоверные спектры фосфоресценции этилена или его замещенных. Согласно Поттсу<sup>47</sup>, это может быть обусловлено способностью молекул этиленового типа, перешедших в триплетное состояние, быстро возвращаться около  $C=C$ -связи. При этом теряется энергия, молекула достигает точки пересечения синглетного и триплетного термов и получает возможность совершить безызлучательный переход в основное состояние.

Однако большинство фактов согласуются с предположением, что центрами люминесценции в полиэтилене и полистироле являются карбонильные группы. В пользу этого говорит уменьшение выхода люминесценции при гамма-радиолизе этих полимеров (число двойных связей при этом возрастает) и увеличение выхода люминесценции при нагревании полимера на воздухе (возрастает количество карбонильных групп).

Чарлсби с сотр.<sup>40, 41</sup> столкнулись со значительными трудностями из-за недостаточной чувствительности аппаратуры и немонахроматичности возбуждающего излучения. Например, в случае политетрафторэтилена наблюдаемую визуальную флуоресценцию не удалось зафиксировать на спектрографе, что естественно затруднило количественную оценку наблюдаемых явлений.

Указанные трудности были преодолены после создания на основе стандартного оборудования установки (рис. 7) для исследования люми-

несценции малой интенсивности с монохроматическим возбуждением<sup>37</sup>. На рис. 8 приведен спектр люминесценции атактического полипропилена, полученный на этой установке (рис. 8, кривая 3). Спектр изотактического полипропилена имеет аналогичный вид. Эти спектры дают возможность количественно исследовать форму спектра и выход люминесценции (см. ниже).

Из приведенных выше данных следует, что процессы флуоресценции (2) и фосфоресценции (3), (5) могут в значительной степени конкурировать с процессом фотодиссоциации (6), что подтверждают<sup>40</sup> очень низкие квантовые выходы радикалов. Мы не будем здесь рассматривать роль триплетных состояний, поскольку при комнатной температуре они имеют значение, по-видимому, лишь при очень больших интенсивностях света (двухквантовые процессы<sup>48</sup>). Миграция энергии (реакция 4) будет рассмотрена ниже, а сейчас мы остановимся на важнейшей реакции (6) фотодиссоциации, определяющей природу радикалов, вызывающих многочисленные вторичные фотохимические процессы светостарения полимеров.

#### 4. Природа радикалов, образующихся при УФ облучении полимеров

Наиболее распространенным в настоящее время методом исследования радикалов, образующихся при УФ облучении полимеров, является метод ЭПР. Как правило, эти радикалы обладают большой реакционной способностью и их накопление приходится проводить в жесткой полимерной матрице при низких температурах. Естественно, количественные данные относительно накопления таких радикалов, их времени жизни и др. при низких температурах нельзя непосредственно использовать для кинетических расчетов при комнатных температурах. Однако эти данные важны для понимания механизма процессов светостарения.

Наиболее подробно исследованы процессы образования радикалов при низкотемпературном фотолизе (77° К) полиэтилена<sup>41, 49–51</sup>, полипропилена<sup>49–54</sup>, полиметилметакрилата<sup>55</sup>, полистирола, ряда полиолефинов<sup>49</sup> и полифенилметилсилоксана<sup>56</sup>.

При облучении полиэтилена на воздухе при комнатной температуре сигнал ЭПР не был зафиксирован<sup>49</sup>. При 77° К обнаружены свободные радикалы двух типов<sup>51</sup>:  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\dots$ , спектр которого совпадает со спектром полиэтилена, облученного ионизирующей радиацией и описанного в ряде работ<sup>57–61</sup> и радикал  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , возникающий при разрыве связи С—С полимерной цепи, который не наблюдается при радиолизе полиэтилена. Эти два типа радикалов образуются с примерно равными выходами. Нагревание до 178° К приводит к превращению начального спектра ЭПР в синглет, предположительно приписанный свободному радикалу аллильного типа, образуемому из радикала  $\dots\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  при дегидрогенизации в результате миграции свободной валентности вдоль полимерной цепи.

Результаты исследования спектров ЭПР полипропилена, облученного УФ светом, отличаются от результатов, полученных при радиолизе этого полимера.

Действие ионизирующей радиации на полипропилен, при низкой температуре приводит к образованию алкильного радикала<sup>62–69</sup>:  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ . При повышении температуры до комнатной 8-компонентный спектр этого радикала превращается в 9-компонентный, приписанный аллильному радикалу<sup>64, 66, 67</sup>:  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\dots$

Гамма-облучение полипропилена при комнатной температуре ведет к образованию 17-компонентного спектра, приписанного<sup>66, 67</sup> радикалам аллильного типа. На основе новых данных полагают<sup>70</sup>, что этот спектр принадлежит алкильному радикалу.

Из приведенных данных следует, что в результате действия ионизирующей радиации на полипропилен преобладает диссоциация связей С—Н.

Действие УФ излучения на полипропилен при 77° К приводит к образованию ряда алкильных радикалов.

Характерные кривые накопления радикалов приводятся на рис. 9. Идентификация спектров ЭПР позволила установить присутствие мегильного радикала  $\text{CH}_3$ <sup>49, 51, 54</sup> и макрорадикалов  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\dots$ ,  $\dots\text{CH}(\text{CH}_3)-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}(\text{CH}_3)\dots$ , а также радикалов, имеющих свободную валентность на концевой группе  $\text{CH}_2$ , которые образуются при разрыве С—С связи полимерной цепи:  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ . Присутствие последнего радикала наиболее вероятно, так как нагревание до 178° К превращает первоначальный спектр в синглет, который по аналогии с полиэтиленом, облученным УФ светом, также приписан радикалу аллильного типа, возникающему при дегидрогенизации  $\dots\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ <sup>51</sup>. Энергия УФ света с  $\lambda=344,5$  нм, расходуемая на образование одного свободного радикала, стабильного при 77° К, составляет для полиэтилена  $1,1 \cdot 10^5$  eV, а для полипропилена  $0,17 \cdot 10^5$  eV<sup>51</sup>.

Полагают<sup>49, 54, 56</sup>, что радикалы  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  могут быстро вращаться в полимерной матрице даже при температуре жидкого азота. Это усредняет анизотропное уширение и дает хорошо разрешенный спектр ЭПР полипропилена, облученного УФ светом. Частота вращения  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  в матрице полимера несколько заторможена (до  $\sim 30$  Мгц), что объясняет стабилизацию этих радикалов<sup>51</sup>, которые при 77° К живут в течение недели<sup>49</sup>.

При действии ионизирующего излучения на полипропилен метильный радикал не был обнаружен. Однако на промежуточное существование его указывает присутствие метана в продуктах радиолитиза<sup>71</sup>.

Облучение полиолефинов, содержащих короткие боковые цепи, вызывает образование свободных радикалов соответствующих боковых групп или метильных радикалов, если боковая цепь содержит метил<sup>49</sup>.

Так, в поли-1-бутене при УФ облучении образуются этильные радикалы  $\text{C}_2\text{H}_5$  и макрорадикалы  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\dots$ ; облучение поли-4-метил-1-пентена приводит к образованию таких же радикалов, как в полипропилене, в поли-1-додеcene и в поли-1-пентене образуются радикалы, подобные радикалам облученного полиэтилена.

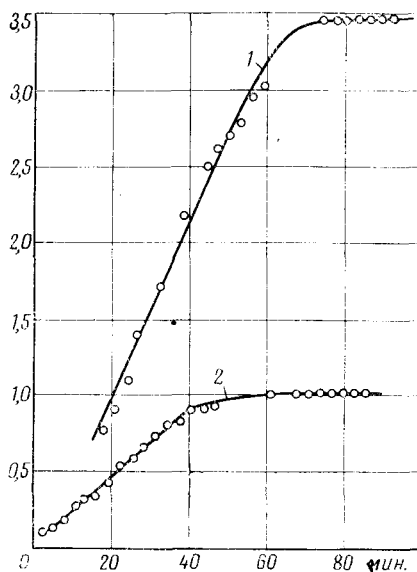


Рис. 9. Кривые накопления радикалов при фотолитизе термически окисленного атактического полипропилена: 1 — облучение в кварцевой ампуле, 2 — облучение в ампуле из стекла пирекс (единица по шкале ординат равна  $10^{16}$  частиц).

При низкотемпературном фотолизе полиметилметакрилата (облучение светом лампы ДРШ-500) обнаружили<sup>55</sup> свободные радикалы двух типов:  $\dots\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\dots$ , образующийся при разрыве основной цепи и длительно существующий только при температуре жидкого азота, и радикалы  $\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)$ , сохраняющиеся при комнатной и



более высокой (340° К) температуре в течение нескольких месяцев. Вторым тип радикалов, как полагают авторы, образуется из радикалов первого типа путем захвата водородного атома метильной группы свободной валентностью атома углерода полимерной цепи.

При УФ облучении полистирола обнаружен широкий синглет, предположительно приписанный фенильным радикалам<sup>49</sup>. Методом ЭПР при низкотемпературном фотолизе полифенилметилсилоксана идентифицированы свободные радикалы двух типов<sup>56</sup>:  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  и  $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ . Исследование кинетики накопления этих радикалов в зависимости от интенсивности света позволило установить, что скорость накопления радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  от интенсивности  $I_0$  имеет вид:  $W_{\text{CH}_3} \sim I_0^2$  при малых значениях  $I_0$ ; а при больших  $I_0$ :  $W_{\text{CH}_3} \sim I_0$ , т. е. зависимость становится линейной. Для  $\text{R}=\dot{\text{C}}\text{H}_2$  скорость образования во всем исследованном интервале интенсивности линейно зависит от  $I_0$ .

Из этих результатов был сделан вывод, что процесс образования радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , требующий разрыва Si—C-связи, является двухквантовым, а процесс образования  $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , идущий с разрывом C—H-связи — одноквантовым. Авторы допускают, что поглощение первого кванта переводит молекулу в возбужденное состояние, в котором происходит такой разрыв связи Si—C, когда  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  остается внутри клетки (одного кванта с  $\lambda=300$  нм достаточно, чтобы разорвать связь Si—C). Такое состояние радикала в клетке предполагает сильное взаимодействие его с остатком молекулы. Только поглощение второго кванта дает возможность радикалу  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  выйти из клетки.

Строго говоря, двухквантовым процессом в фотохимии считается процесс, при котором поглощение второго кванта происходит на фотовозбужденном уровне молекулы<sup>48</sup>. Квадратичная зависимость скорости накопления радикалов от интенсивности света может быть получена как в результате поглощения молекулой двух квантов света (двухквантовый механизм), так и в том случае, когда образование радикалов происходит через промежуточное соединение (комплекс), возникшее под действием первого кванта света и поглощающее второй квант. В последнем случае имеет место двухстадийный механизм. Поэтому более правильно предположить, что при фотолизе полифенилметилсилоксана генерация радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  идет по двухстадийному механизму.

Двухквантовый процесс возможен в случае фотоиницирования через СО-группу<sup>32, 41</sup>. Так, наблюдалась термолюминесценция полиэтилена, вызванная УФ светом с  $\lambda=365$  нм. Это соответствует энергии фотона 3,4 еВ, которой недостаточно для ионизации карбонильной группы. Однако при продолжительном времени жизни триплетного состояния, вызванного поглощением первого фотона ( $\sim 2$  сек), существует возможность поглощения второго фотона прежде, чем молекула вернется в исходное состояние, высветив фотон фосфоресценции. Второй фотон поднимает энергию молекулы выше ионизационного предела и происходит ионизация СО-группы.

В рассмотренной группе полимеров, как уже отмечалось выше, наиболее вероятными центрами, поглощающими УФ свет ( $\lambda=300$  нм), являются карбонильные группы примесного характера в случае полиэтилена, полипропилена и других полиолефинов, СО-группы, входящие в

мономерное звено в случае полиметилметакрилата, и фенильные кольца для полимеров типа полистирола и полифенилметилсилоксана ( $\lambda < 300$  нм).

Так как соответствующие данные по полимерам отсутствуют, для выяснения механизма образования радикалов при УФ облучении полимерных молекул, у которых поглощающими центрами являются СО-группы и бензольные кольца, целесообразно привлечь данные по фотодиссоциации низкомолекулярных соединений.

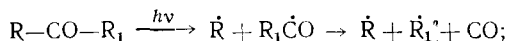
Можно считать<sup>30</sup>, что в возбужденном состоянии молекула обладает дополнительной валентностью по сравнению с основным состоянием. В случае  $n\pi^*$ -состояния (переход  $n \rightarrow \pi^*$  в СО-группе) молекула обладает атомной валентностью, в случае  $\pi\pi^*$ -состояния (переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  в бензольном кольце) молекула имеет делокализованную по всей молекуле валентность. Механизм превращения молекул, находящихся в этих двух состояниях, различен. Вследствие делокализованности валентности в возбужденном  $\pi\pi^*$ -состоянии и в отсутствие  $\sigma$ - $\pi$ -сопряжения использование валентности представляется затруднительным, и молекулы могут распадаться лишь за счет перехода электронной энергии в колебательную энергию какой-либо связи в молекуле. При этом могут быть два пути перехода энергии возбуждения в колебательную энергию связей: «прямой» путь, когда электронная энергия молекулы переходит в колебательную энергию связи, электронная плотность которой меняется в момент перехода (например, в связи С—R замещенных бензолов); «непрямой» путь, когда энергия возбуждения переходит в колебательную энергию связи, электронная плотность которой не меняется. Второй путь предполагает преддиссоциационный механизм распада.

Механизм фотораспада молекул, находящихся в  $n\pi^*$ -состоянии, отличается от механизма распада молекул, находящихся в  $\pi\pi^*$ -состоянии. Наличие атомной валентности в возбужденном состоянии приводит к возможности протекания химических реакций межмолекулярного и внутримолекулярного типа.

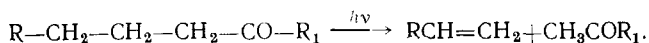
В случае внутримолекулярного механизма использования валентности  $n\pi^*$ -состояния молекулы будет разрываться химическая связь атомов, расположенных в той же плоскости, что и ось симметрии волновой функции  $n$ -электрона. Так, в ацетальдегиде в  $n\pi^*$ -состоянии будет разрываться связь С—Н, в ацетоне С—СН<sub>3</sub>, в бензальдегиде С—Н или С—Ph.

Петерс<sup>38</sup> теоретически рассчитал значения электронной плотности связей в формальдегиде при различных электронных переходах в СО-группе. Из этих данных следует, что фотолиз низкомолекулярных карбониллов протекает через стадию гомолитического расщепления одной из  $\sigma$ -связей С—С или С—Н, находящихся рядом с карбонильной группой.

Еллинек<sup>23</sup> указывает на то, что при фотолизе низкомолекулярных кетонов, вызванном поглощением света СО-группой, могут иметь место два типа реакций: 1) идущие с образованием свободных радикалов, при этом разрывается соседняя с СО-группой  $\sigma$ -связь:



2) сопровождающиеся разрывом С—С-связи в  $\alpha$ - $\beta$ -положении к СО-группе; в этом случае радикалы не образуются:



Образование свободных радикалов при фотолизе монозамещенных бензолов и низкомолекулярных карбониллов подтверждено эксперимен-

гально методом индикаторов<sup>30</sup>. Методом ЭПР обнаружены метильные радикалы  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  при низкотемпературном фотолизе ацетона и водного раствора ацетона<sup>72</sup>. Однако и аналогия с фотолизом низкомолекулярных соединений не дает однозначного ответа на вопрос о месте разрыва связи в полимерной молекуле при образовании свободных радикалов.

Из рассмотренных полимеров полистирол и полифенилметилсилоксан содержат в мономерном звене бензольное кольцо.

Казалось бы, согласно механизму фотодиссоциации монозамещенных бензолов можно ожидать при фотолизе полистирола и полифенилметилсилоксана фотодиссоциации связи  $\text{C}-\text{R}$  бензольного кольца с образованием фенильного радикала и контррадикала полимерной молекулы. В продуктах фотолиза должен быть бензол или его производные. Как уже отмечалось<sup>49, 50</sup>, широкий синглет спектра ЭПР при фотолизе полистирола предположительно приписали фенильному радикалу. Газообразные продукты фотолиза при 77° К не анализировались.

Однако в большинстве работ по фотодеструкции полистирола<sup>26, 73-75</sup> предполагают, что процесс светостарения этого полимера начинается с диссоциации связи  $\text{C}-\text{H}$  у третичного углеродного атома. Как уже сказано выше, при низкотемпературном фотолизе полифенилметилсилоксана были получены радикалы  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  и  $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , а фенильный радикал не был обнаружен.

Возможно, что при фотолизе полимеров энергия возбуждения передается от бензольного кольца на большие расстояния, чем это имеет место в случае монозамещенных бензолов, вызывая диссоциацию удаленных связей: в полистироле  $\text{C}-\text{H}$ , в полифенилметилсилоксане  $\text{C}-\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2-\text{H}$ .

При фотолизе полимеров с хромофорной группой  $\text{C}=\text{O}$  в мономерном звене следует ожидать, пользуясь все той же аналогией с фотолизом низкомолекулярных карбониллов, образования радикалов при разрыве связи рядом с  $\text{CO}$ -группой или в  $\alpha$ - $\beta$ -положении к  $\text{CO}$ -группе<sup>23, 30</sup>. В первом случае фотолиз должен сопровождаться выделением газообразного  $\text{CO}$ .

Исследуя фотолиз полиамидов при комнатных температурах в вакууме, Стефенсон<sup>76</sup> обнаружил среди газообразных продуктов фотолиза  $\text{CO}$ . При фотолизе полиуретана<sup>77</sup> масс-спектрометрически был обнаружен  $\text{CO}$ . К сожалению ЭПР свободных радикалов не исследовался в первой из этих работ<sup>76</sup>, а во второй<sup>77</sup> наблюдали сигнал ЭПР, однако идентификация радикалов не была проведена.

Очевидно, для всех этих полимеров справедливо допустить, что разрыв основной цепи идет по связям, находящимся рядом с карбонильной группой.

В случае полиэтилена, полипропилена и других полиолефинов примесные карбонильные группы входят в состав молекулы, находясь, вероятно всего, в главной полимерной цепи:  $\dots\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\dots$  (полиэтилен) и  $\dots\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\dots$ ,  $\dots\text{CH}_2\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\dots$  (полипропилен).

Как полагают<sup>51</sup>, при фотолизе полиэтилена и полипропилена образуются свободные радикалы, возникшие в результате разрыва основной цепи и имеющие свободную валентность на группе  $\text{CH}_2$ :  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  для полиэтилена и  $\dots\text{CH}(\text{CH}_3)-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  для полипропилена. Можно предположить, что в этом случае диссоциирует  $\sigma$ -связь  $\text{C}-\text{C}$ , находящаяся рядом с  $\text{CO}$ -группой. При этом фотодиссоциация должна сопровождаться выделением газообразного  $\text{CO}$ . Анализ газообразных продуктов низкотемпературного фотолиза полиэтилена и полипропилена не проводили. При комнатной температуре фотолиз полиэтилена в вакууме и в атмосфере



азота сопровождается выделением водорода и метана<sup>76</sup>. Возможно, из-за примесного характера СО-групп в рассмотренных полимерах окись углерода трудно обнаружить экспериментально вследствие малых количеств.

Однако образование макрорадикалов  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\dots$  при фотолизе полиэтилена и радикалов  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\dots$  и  $\dots\text{CH}(\text{CH}_3)-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}(\text{CH}_3)\dots$  при фотолизе полипропилена, а также данные по образованию радикалов в полиолефинах при УФ облучении, когда в основном диссоциируют боковые группы или метил, если он входит в состав боковой цепи<sup>49, 50</sup>, говорят о том, что и в этом случае фотодиссоциация в полимерах не вписывается в схему фотолиза низкомолекулярных карбонильных соединений. Возможно, имеет место передача энергии возбуждения на более далекие расстояния в полимерной молекуле, или под действием света легко протекает процесс миграции свободной валентности.

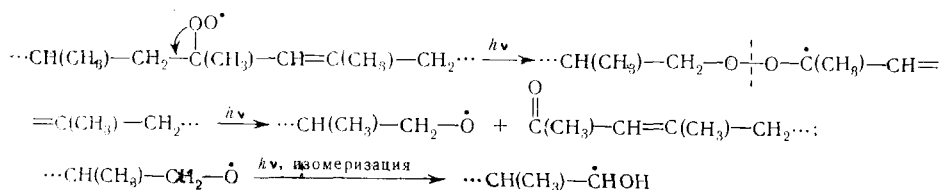
Свободные радикалы способны изменяться под действием света и нагревания. Изучая поведение генерированных  $\gamma$ -лучами радикалов ряда полимеров при 77° К под действием нефльтрованного света ртутной лампы ДРШ-250 и нагревания, Милинчук и Пшежецкий<sup>67, 78, 79</sup> обнаружили, что в ряде случаев наблюдается гибель радикалов, а также изменение спектров ЭПР радикалов без уменьшения их концентрации. Гибель в этом случае происходит при температуре жидкого азота, когда практически исключена подвижность участков цепи макромолекулы.

В полипропилене первоначально образовавшийся при 77° К алкильный радикал  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\dots$  превращался при нагревании в радикал аллильного типа  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\dots$  и в полиеновый  $\dots\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-(\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3))_n-\text{CH}_2\dots$ . Облучение аллильных радикалов нефилтрованным светом лампы ДРШ-250 вызывало обратное превращение аллильного радикала в алкильный. Все превращения радикалов регистрировали по изменению СТС спектров ЭПР. Авторы полагают, что механизм образования аллильных и полиеновых радикалов состоит в миграции свободной валентности алкильного радикала по полимерной цепочке до атома углерода, соседнего с двойной или сопряженной связью. Миграция облегчается поглощенной энергией фотона, снижающей потенциальный барьер для перехода атомов водорода, причем поглощение не обязательно связано только с хромоформными группами. Возможно, что свет поглощают сами свободные радикалы.

Механизм миграции свободной валентности по макромолекуле под действием света и нагревания может объяснить процессы гибели радикалов при 77° К, образование сшивок и разрывов цепи, двойных связей и сопряжения.

Под действием УФ света перекисные радикалы полипропилена способны изомеризоваться в алкильные радикалы<sup>67</sup>. При этом молекула кислорода внедряется в полимерную цепь с образованием связи  $-O-O-$ , которая под действием УФ света расщепляется с образованием окси-радикала и карбонильной группы. Перекисные радикалы накапливали окислением алкильных радикалов полипропилена, образовавшихся при  $\gamma$ -облучении. Изомеризация перекисных радикалов происходила под действием УФ света с максимумом 310—320 нм.

Авторы предположили, что свет поглощает сам перекисный радикал:



Принимая во внимание возможность изомеризации перекисных радикалов под действием квантов солнечного УФ света ( $\lambda \sim 300$  нм), необходимо отметить, что классическая схема окисления, идущего через стадию образования гидроперекиси, может не иметь места при фотоокислении полипропилена, так как процесс изомеризации происходит быстрее, чем реакция  $\text{RO}_2 + \text{RH}$ , для которой требуется благоприятная встреча перекисного радикала с водородным атомом. Возможны два механизма превращения  $\text{RO}_2$ : изомеризация и образование гидроперекиси. Это предположение нуждается в экспериментальной проверке.

Алкильные радикалы, полученные при низкотемпературном фотолизе или радиоллизе полимеров при нагреве в атмосфере кислорода, окисляются в перекисные радикалы. Температура реакции окисления  $\dot{\text{R}}$  в  $\text{RO}_2$  для полиэтилена, натурального каучука и ряда парафинов равна  $150 \pm 10^\circ \text{K}$ , температура рекомбинации  $210 \pm 10^\circ \text{K}^{80}$ . Значение температуры окисления алкильных радикалов было установлено из данных термолюминесценции при нагреве образцов, облученных быстрыми электронами. На кривых термолюминесценции в области температур фазовых переходов наблюдаются вспышки, которые обычно связаны со снижением концентрации свободных радикалов. Вспышку термолюминесценции в области на  $50\text{--}90^\circ$  ниже температуры стеклования, при которой не менялась концентрация радикалов, приписали реакции алкильных радикалов с растворенным в образце кислородом. Для предварительно откачанных образцов такой вспышки на кривой термолюминесценции не наблюдали.

Поскольку температура реакции окисления алкильных радикалов оказалась одинаковой для полиэтилена, натурального каучука и парафинов, можно предположить, что реакционная способность макрорадикалов примерно одинакова, а температурный ход скорости окисления радикалов определяется прежде всего увеличением подвижности сегментов цепи и проникновением кислорода к месту свободной валентности.

## 5. Кинетика образования продуктов светостарения

Для получения теоретической зависимости накопления какого-либо продукта в зависимости от времени экспозиции необходимо составить систему кинетических уравнений в соответствии с кинетической схемой.

Изменение концентрации реагентов и продуктов зависит от характера фотоницирования и гибели радикалов, и, в соответствии с этим, для разных полимеров кинетические уравнения будут различными.

Полиметилметакрилат (ПММА) и полистирол (ПС) представляют группу полимеров, в которых поглощение света (стадия 1) может происходить в любом мономерном звене, и при небольших глубинах превращения число поглощающих центров можно считать практически постоянным. В случае ПММА поглощающими центрами являются эфирные карбонильные группы, в случае ПС — фенильные кольца, если длина волны иницирующей радиации лежит в области меньше 300 нм. Природа этих групп и их положение определяют механизм деградации поглощенной энергии.

Большое число работ, посвященных светостарению ПММА<sup>23, 55, 81–88</sup>, позволяет считать механизм реакций, протекающих в этом полимере, достаточно хорошо установленным.

Рассмотрим вначале фотолиз ПММА при длинах волн 254 нм. Поглощение фотона сопровождается переходом  $p$ -электрона карбонильной



Здесь круглые скобки означают концентрацию соответствующего реагента в  $\text{см}^{-3}$ :  $(M - M)$  — концентрация атомов водорода у вторичных углеродных атомов, величина практически постоянная, следовательно,  $k_7(M - M) = \text{const} = k_7'$ ;  $(S)$  — концентрация эфирных карбонильных групп, также величина практически постоянная, т. е.  $k_1(S) = \text{const} = k_1'$ . Далее, предполагая стационарность\* концентрации  $S^*$ , т. е.  $\frac{d(S^*)}{dt} = 0$ , имеем из (12):

$$(S^*)_{\text{ст}} = \frac{k_1(S) I_0}{k_r} \quad (12a)$$

где  $k_r = k_2 + k_3 + k_8$ .

Аналогично, при стационарной\*\* концентрации  $(R)$ , т. е.  $\frac{d(R)}{dt} = 0$ :

$$(R)_{\text{ст}} = \left( \frac{2k_6k_1}{k_rk_8} \right)^{\frac{1}{2}} I_0^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{(S)} \quad (12b)$$

Накопление метанола тогда определяется из уравнения:

$$(P_f) = \int_0^t k_7(M - M)(R) dt = t \left( \frac{2k_6k_1}{k_rk_8} \right)^{\frac{1}{2}} k_7(M - M) I_0^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{(S)} \quad (13)$$

т. е. количество метанола пропорционально времени экспозиции  $t$ , в соответствии с рис. 10.

Квантовый выход метанола

$$\Phi_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{(P_f)}{\Delta N} \quad (14)$$

$\Delta N$  — количество фотонов, поглощенных за время  $t$ . Считая, что радиация незначительно поглощается в слое  $\Delta X$ , имеем

$$\Delta N = I_0 t \cdot \kappa_1(S) \Delta X \quad (15)$$

Следовательно,

$$\Phi_{\text{CH}_3\text{OH}} = \left( \frac{2k_6k_1}{k_rk_8} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{k_7 \sqrt{(S)}}{I_0^{\frac{1}{2}} \cdot D} (M - M) \quad (16)$$

где  $D = \kappa_1(S) \Delta X$  — оптическая плотность этого слоя.

Из полученных выражений следует, что для теоретического расчета скорости накопления продукта и квантового выхода по этому продукту необходимо знать ряд констант, данные по которым, как правило, отсутствуют. Особенно мало данных по константе гашения  $k_r$  и поэтому трудно судить о правильности предположений о механизме фотолиза в данном и других случаях. Однако полученные соотношения дают возмож-

\* Точное решение  $(S^*) = \frac{k_1 \cdot (S) I_0}{k_r} (1 - e^{-k_2 t})$ , т. е. при  $k \approx 10^8 \text{ сек}^{-1}$  с большой точностью уже через 1 сек.  $(S^*) = \frac{k_1(S) I_0}{k_r}$ , т. е.  $(S^*)$  зависит только от  $(S)$ .

\*\* Точное решение  $(R) = (R)_{\text{ст}} \tanh bt$ .

ность судить о характере протекания процесса в зависимости от тех или иных условий. В частности, учет процессов гашения (2)—(6) с помощью константы  $k_g$  позволяет получить правильное значение  $\phi$  при подстановке разумных величин констант. Без учета  $k_g$  расхождение может достигать 10 порядков.

Как следует из полученных соотношений (13), (16), очень важные данные о механизме светостарения можно получить, исследуя кинетику светостарения при различных интенсивностях падающего света  $I_0$ .

В рассмотренном случае скорость накопления продукта фотолиза пропорциональна, а квантовый выход обратно пропорционален корню квадратному из интенсивности падающего света. Экспериментальное подтверждение такой закономерности означает, что гибель радикалов происходит при встрече двух радикалов (квадратичный обрыв). Однако такой механизм гибели в случае светостарения полимеров не является единственно возможным.

При светостарении полистирола, подробно изученном Грасси<sup>73, 75</sup> и другими авторами<sup>26, 74, 89, 90</sup>, как при фотолизе, так и при фотоокислении наблюдается линейная зависимость скорости образования летучих и других продуктов от интенсивности падающего света  $I_0$ . Именно этот факт отражен в стадии (8) общей схемы. Обычно гибель радикала без столкновения с другим радикалом — линейный обрыв — в конденсированной фазе не учитывается. Но если учесть, что фотохимические процессы идут в очень тонком поверхностном слое, то при большой подвижности легких радикалов типа  $H$ ,  $CH_3$  и значительной инертности макрорадикалов, вполне возможно, что легкий радикал диффундирует в газовую фазу и, следовательно, уходит из реакции. Указанием на процессы такого типа служат данные, приведенные в работе Пудова и Титаренко<sup>91</sup>.

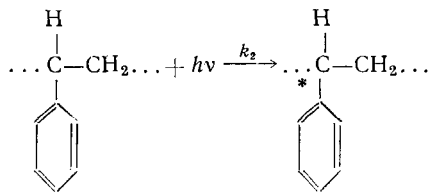
Грасси и Вейр<sup>76</sup> исследовали фотоокисление пленок ПС под действием УФ света ( $\lambda = 254$  нм) при давлениях кислорода до 600 мм рт. ст. и температурах 28—57°. Из газообразных продуктов в заметных количествах образуется лишь  $H_2O$  и  $CO_2$ . При давлении кислорода ниже 20 мм рт. ст. скорость, измеряемая по поглощению кислорода, не зависит от интенсивности  $I_0$  падающего света, а при более высоких давлениях пропорциональна  $I_0$ .

В соответствии с общей схемой светостарения, поглощение кислорода происходит в стадии (9):

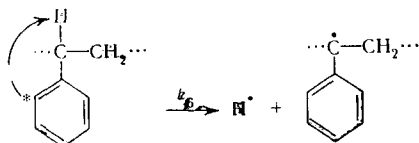
$$\frac{d(O_2)}{dt} = -k_9(O_2)(R) \quad (17)$$

$$\frac{d(R)}{dt} = k_8(S)^* - k'_8(R) \quad (18)$$

где  $(S^*)$ , как и в случае ПММА, представляет собой стационарную концентрацию возбужденных состояний, с той разницей, что для полистирола поглощающими центрами являются фенильные кольца:



Как уже указывалось выше, энергия электронного возбуждения, диссипируя, переходит на С—Н-связь третичного атома углерода, что приводит к отрыву атома Н:



Интересно, что при фотоокислении ПС в газообразных продуктах отсутствует водород, что связано, по-видимому, с быстрой реакцией  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot$ .

Стационарная концентрация  $(S^*)_{\text{ст}}$  как и в случае ПММА, определяется из уравнения (12):

$$(S^*)_{\text{ст}} = \frac{k_1(S)I_0}{k_T}$$

Стационарная концентрация радикалов  $\left(\frac{d(R)}{dt} = 0\right)$  определяется из (18):

$$(R)_{\text{ст}} = \frac{k_6 k_1(S)}{k_8 k_T} \cdot I_0$$

Тогда, в соответствии с (17), расход кислорода определяется уравнением:

$$-\Delta(\text{O}_2) = \int_0^t k_9(\text{O}_2)(R) dt = \frac{k_9 k_6 k_1(S)}{k_8 \cdot k_T} \cdot (\text{O}_2) \cdot I_0 t$$

т. е. количество поглощенного кислорода, в соответствии с экспериментальными данными, при больших давлениях пропорционально концентрации  $\text{O}_2$  и интенсивности света  $I_0$ . В действительности ситуация более сложна и значительную роль играют процессы диффузии радикалов и газов. В частности, растворимость кислорода в полимере мала и пропорциональна давлению кислорода<sup>92</sup>. Поэтому при давлениях кислорода ниже 20 мм рт. ст. скорость поглощения  $\text{O}_2$  полностью определяется скоростью диффузии и не зависит от интенсивности света. Следует заметить, что в зависимости от условий и свойств полимера в системе может происходить одновременно как линейный, так и квадратичный обрыв, и зависимость скорости процесса от интенсивности, вообще говоря, может быть произвольной.

Кинетический анализ светостарения более сложен для полимеров, в которых инициирование осуществляется через примесные поглощающие группы, например карбонильные. К этому типу полимеров, как уже отмечалось, относятся полиэтилен, полипропилен и поливинилхлорид.

В ряде работ<sup>93–98</sup>, посвященных светостарению полиэтилена и полипропилена, показано, что УФ облучение таких полимеров сопровождается поглощением кислорода и накоплением кислородсодержащих групп — карбонильных, гидроксильных и других. Скорость поглощения  $\text{O}_2$  в полиэтилене пропорциональна корню квадратному из интенсивности, т. е. имеет место квадратичный обрыв цепей.

Накопление СО-групп в зависимости от времени носит сложный характер (рис. 11, кривые 1 и 2 для полиэтилена) и зависит от свойств

полимера. В полиэтилене высокого давления количество СО-групп ускоренно нарастает, в полиэтилене низкого давления скорость накопления СО-групп падает, и по истечении некоторого времени накопление СО-групп сильно замедляется<sup>96</sup>.

Различие в характере старения полиэтилена высокого и низкого давления можно объяснить их различной степенью кристалличности. Было показано<sup>18</sup>, что фотоокисление, определяемое по поглощению  $O_2$ , происходит быстрее у кристаллического полиэтилена, чем у прессованного в значительной степени аморфного материала. Несомненно, указанная закономерность связана с изменением скорости диффузии и растворимости кислорода при увеличении кристалличности полимера<sup>92</sup>.

Количество поглощенного кислорода с течением времени меняется в зависимости от кристалличности так же, как и количество карбонильных групп.

Изложенные экспериментальные данные хорошо укладываются в общую схему светостарения, предложенную выше. Поскольку количество СО-групп пропорционально количеству поглощенного кислорода, то  $\frac{d(O_2)}{dt} =$

$$= \frac{(P_0)}{dt}, \text{ где } (P_0) \text{ в данном случае обозначает}$$

концентрацию иницирующих карбонильных групп. Так как в данном случае образующиеся СО-группы одновременно являются поглощающими центрами, то  $(S) = (S_0) + (P_0)$ , где  $(S_0)$  — концентрация  $S$  в начальный момент освещения при  $t=0$ . Следовательно,  $\frac{d(P_0)}{dt} = \frac{d(S)}{dt}$ ,

т. е. накопление  $P_0$  определяется накоплением  $S$ .

В соответствии с общей схемой

$$\frac{d(S)}{dt} = k_1 I_0 (S) + k_2 (S_{ст}^*) + k_9 (O_2) (R) \quad (19)$$

Как и в случае ПММА, стационарные концентрации  $(S^*)_{ст}$  и  $(R)_{ст}$  определяются уравнениями (12а) и (12б) соответственно. После подстановки  $(S^*)_{ст}$  и  $(R)_{ст}$  в (19) получаем:

$$\frac{d(S)}{dt} = k_1 I_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_r}\right) (S) + k_9 \left(\frac{2k_6 \cdot k_1}{k_r \cdot k_8}\right)^{1/2} \cdot I_0^{1/2} \cdot S^{1/2}$$

Полученное дифференциальное уравнение представляет собой уравнение Бернулли, и его решение может быть получено в аналитическом виде:

$$(S) = e^{-2p'I_0 t} (S_\infty^{1/2} e^{p'I_0 t} + S_0^2 - S_\infty^2)^2 \quad (20)$$

где  $p' = \frac{k_1}{2} \left(1 - \frac{k_2}{k_r}\right)$ ,  $S_\infty$  — предельная концентрация карбониллов при вре-

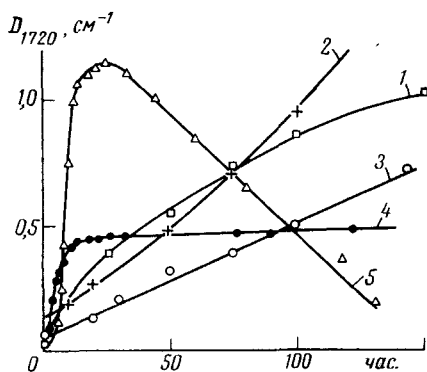


Рис. 11. Кинетика накопления СО-групп при светостарении различных полимеров: 1 — полиэтилен низкого давления, 2 — полиэтилен высокого давления, 3 — полиэтилен высокого давления со стабилизатором (фенил-α-нафтиламин+дифенилфенилендиамин+сажа), 4 — поливинилхлорид, 5 — поливинилбутираль

мени облучения  $t \rightarrow \infty$

$$S_{\infty} = \frac{2k_0^2 \cdot k_6 \cdot k_r}{k_1(k_r - k_2)} \cdot \frac{(O_2)^2}{I_0} \quad (21)$$

В соответствии с решением (20), количество СО-групп монотонно возрастает со временем, если  $S_0 < S_{\infty}$ , и достигает некоторого постоянного значения  $S_{\infty}$ , это и наблюдается экспериментально<sup>96</sup>. Время достижения предельной концентрации очень быстро (экспоненциально) уменьшается с увеличением интенсивности и сильно зависит от констант поглощения  $k_1$  и гашения  $k_2$  и  $k_r$ . Величина предельной концентрации  $S_{\infty}$  растет пропорционально квадрату концентрации кислорода и обратно пропорционально интенсивности  $I_0$ .

Особенно интересен характер зависимости  $S_{\infty}$  от  $I_0$ . Из уравнения (20) следует, что при  $S_0 > S_{\infty}$  количество СО-групп должно убывать со временем в начальный период реакции, пока не достигнет предельного значения  $S_{\infty}$ . Следовательно, если  $I_0$  мало, а  $S_{\infty}$  велико, при фотостарении будет наблюдаться накопление  $C=O$  и других кислородсодержащих групп. И, наоборот, если  $I_0$  имеет большое значение, то  $S_{\infty}$  мало, и в начальный период должно наблюдаться уменьшение концентрации кислородсодержащих групп. Указанная закономерность была подтверждена экспериментально в ряде работ<sup>98, 99</sup> на примере карбонильных групп окисленного полиэтилена (методом ИК спектроскопии) и гидроперекисных групп окисленного полипропилена (иодометрически). Интересно также отметить: из уравнения (20) следует, что с увеличением давления кислорода скорость разложения кислородсодержащих групп падает.

Выводы, сделанные на основе кинетического анализа светостарения полиолефинов, справедливы в общем и для поливинилхлорида. Следует сказать, что довольно большое<sup>100-106</sup> число работ, посвященных этому полимеру, носит зачастую противоречивый характер, особенно в отношении состава газообразных продуктов фотодеструкции.

Наиболее достоверной следует считать работу Рейниша<sup>36</sup>, в которой обобщаются результаты предыдущих работ и экспериментальная часть проделана очень тщательно. При фотолизе поливинилхлорида не было обнаружено даже следов  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  на образование которых указано например, в работе<sup>100</sup> и др. Эти продукты, наряду с  $HCl$ , характерны для фотоокисления поливинилхлорида. Иницирующими центрами являются примесные СО-группы, как при фотоокислении, так и при фотолизе окисленного поливинилхлорида (чем и объясняется выделение перечисленных выше продуктов). При значительном окислении и при фотолизе неокисленного поливинилхлорида поглощающими центрами являются полиеновые структуры.

## 6. Механизм сенсibilизации и светостабилизации полимеров

Большая часть исследований светостарения полимеров связана с поисками эффективных добавок, называемых светостабилизаторами, тормозящих процесс светостарения и защищающих полимер от губительного воздействия солнечных лучей. Однако до настоящего времени не существует единой точки зрения на механизм светостабилизации, что в значительной степени затрудняет поиски новых веществ, обладающих защитным действием, а также подбор светостабилизаторов для вновь создаваемых полимеров.

Наиболее распространенной является точка зрения, что механизм светостабилизации сводится к экранирующему эффекту добав-



ки 4, 85, 107–109, т. е. предполагается, что светостабилизатор действует как фильтр, ослабляющий поток УФ радиации, попадающий на полимер. При этом делаются попытки<sup>110</sup> установить корреляцию между спектром поглощения и эффективностью светостабилизатора. Если известен спектр поглощения светостабилизатора, нетрудно определить, в соответствии с законом Ламберта — Бэра, энергию, поглощаемую плоским образцом полимера без добавки:

$$\Delta \mathcal{E}_0 = Ft \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0\lambda} (1 - e^{-\epsilon_{p\lambda} \cdot C_p \cdot d}). \quad (21a)$$

и энергию, поглощаемую тем же образцом с добавкой светостабилизатора (в предположении независимости поглощающих центров):

$$\Delta \mathcal{E}_c = Ft \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0\lambda} (1 - e^{-(\epsilon_{p\lambda} \cdot C_p + \epsilon_{c\lambda} \cdot C_c)d}) \frac{\epsilon_{p\lambda} C_p}{\epsilon_{p\lambda} \cdot C_p + \epsilon_{c\lambda} \cdot C_c} \quad (21б)$$

Тогда защитное действие светостабилизатора можно определить отношением<sup>111</sup>:

$$PE = \frac{\Delta \mathcal{E}_0}{\Delta \mathcal{E}_c} = \frac{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0\lambda} (1 - e^{-\epsilon_{p\lambda} C_p d})}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0\lambda} (1 - e^{-(\epsilon_{p\lambda} C_p + \epsilon_{c\lambda} C_c)d}) \frac{\epsilon_{p\lambda} C_p}{\epsilon_{p\lambda} C_p + \epsilon_{c\lambda} C_c}} \quad (21в)$$

Здесь  $I_{0\lambda}$  — интенсивность падающего света на данной длине волны  $\lambda$ ,  $\epsilon_{p\lambda}$  — молекулярный коэффициент поглощения иницирующих групп полимера\*  $\text{см}^2$ ,  $C_p$  — концентрация этих групп ( $\text{см}^3$ );  $\epsilon_{c\lambda}$  и  $C_c$  — соответствующие величины для светостабилизатора;  $F$  — поверхность образца,  $d$  — толщина образца,  $t$  — время облучения. Каждое слагаемое сумм, стоящих в числителе и знаменателе, представляет энергию, поглощенную полимером на данной длине волны, а сами суммы определяют энергию, поглощенную в интервале длин волн от  $\lambda_1$  до  $\lambda_2$ . Величины  $\epsilon_{p\lambda} C_p d = D_p$  и  $\epsilon_{c\lambda} C_c d = D_c$  представляют собой оптическую плотность полимера и светостабилизатора и легко могут быть определены экспериментально с помощью спектрофотометрических измерений. Суммирование можно проводить графически.

Из (21в) следует, что поскольку  $\Delta \mathcal{E}_c$  всегда меньше  $\Delta \mathcal{E}_0$ , величина  $PE$  всегда больше единицы, т. е. практически любое вещество, поглощающее УФ свет на данной длине волны  $\lambda$ , должно проявлять стабилизирующее действие при облучении светом данной длины волны.

Экспериментальная проверка<sup>105, 110</sup> показывает, что это не так. Корреляция между УФ спектрами светостабилизаторов и их стабилизирующим действием в общем случае отсутствует. Так, например, Шлиппер<sup>105</sup> указывает, что несмотря на широкую и интенсивную полосу поглощения в области 300–400 нм, азосоединения обладают плохими стабилизирующими свойствами в отношении поливинилхлорида и полиамидов.

Непосредственное сравнение расчетного значения защитного действия  $PE$  с экспериментальными данными по светостарению разных полимеров показывает<sup>95, 111</sup>, что влияние добавок нельзя объяснить лишь экранирующим действием. Более того, бензофенон, обладающий поглощением в УФ области, не только не стабилизирует пленки полиэтилена, а наоборот ускоряет светостарение<sup>112</sup>, т. е. является сенсibilизатором.

\* Предполагается, что поглощение других групп мало.

Попытка полностью устранить наблюдаемое несоответствие поглощающей способности светостабилизатора и его защитного действия на основе предположения о фотохимических превращениях добавки и ее химическом взаимодействии с полимером<sup>107–109, 112</sup> также не имеет успеха<sup>95</sup>.

В последнее время разрабатывается механизм<sup>37</sup>, в соответствии с которым защитное действие или, наоборот, сенсibiliзирующее действие добавки зависит не только от ее поглощающей способности или фотохимических превращений, но также и от способности этой добавки участвовать в процессах безызлучательного переноса электронной энергии в качестве акцептора или донора. Уже в самом выводе формулы (21в) содержится допущение о независимости поглощения различными центрами, т. е. тем самым в принципе допускается возможность взаимодействия этих центров.

Само по себе представление о безызлучательном переносе энергии между молекулами в фотохимических процессах не ново и подробно разработано теоретически и экспериментально. Особенно следует отметить работы в этом направлении школы Вавилова и Теренина<sup>113–115</sup>.

Предположения о наличии таких процессов при светостарении полимеров высказывали отдельные авторы, в частности, Шмитт и Хирт<sup>111</sup>, однако должной разработки эти вопросы в отношении светостабилизаторов не получили. По-видимому, это связано не только с экспериментальными трудностями, но также и с укоренившимся представлением об экранирующем характере действия светостабилизаторов.

Было выдвинуто предположение<sup>37</sup>, что защитное действие светостабилизатора, обусловленное безызлучательной передачей энергии от возбужденного центра полимерной молекулы на молекулу светостабилизатора, может быть оценено по эффективности гашения люминесценции полимера данным светостабилизатором (в данном случае добавка играет роль акцептора энергии, обозначенного в общей кинетической схеме через  $A$ ). Действительно, поскольку интенсивность люминесценции пропорциональна числу возбужденных молекул полимера, то уменьшение интенсивности в принципе может характеризовать уменьшение числа молекул, склонных к распаду (стадия 6), а следовательно, и эффективность светостабилизатора. Конечно, гашение может быть обусловлено не только передачей энергии, поэтому предлагаемая характеристика защитного действия может оказаться неполной, так же как и характеристика только на основе экранирующего действия. Высказанное предположение проверено на примере добавок общеизвестных светостабилизаторов к полипропилену<sup>37</sup>.

На рис. 8 кривая 3 представляет спектр люминесценции полипропилена без добавки, возбуждаемый светом  $\lambda = 280,4$  нм. При добавлении 0,01 моль/кг 2-окси-5-метилфенилбензтриазола (тинувина П), эффективного светостабилизатора полипропилена, интенсивность люминесценции  $L$  резко падает (кривая 1).

Как показано экспериментально,  $L$  пропорционально количеству света, поглощаемого полимером.

Уменьшение интенсивности люминесценции можно, казалось бы, объяснить тем, что вследствие поглощения иницирующей радиации светостабилизатором, энергия, поглощаемая полимером, уменьшается на величину

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}_0 - \Delta \mathcal{E}_c$$

(см. 21а, 21б)

Дополнительное уменьшение  $L$  происходит за счет реабсорбции — поглощения света люминесценции светостабилизатором. Следовательно, при введении соответствующих поправок на экранирование и реабсорбцию, кривая 1 должна совместиться с кривой 3. Однако эти поправки дают лишь кривую 2, лежащую значительно ниже 3. Отсюда следует, что в присутствии светостабилизатора действует некоторый механизм гашения. Таким механизмом, в частности, может быть передача энергии от полимерных молекул на молекулы светостабилизатора.

Таким образом, при исследовании светостарения необходимо учитывать как экранирующий эффект светостабилизатора, так и его защитное акцепторное действие. Следует сказать, что в общей схеме светостарения возможность тормозящего влияния акцепторных добавок учтена в стадии (4). Учет этого влияния выражается в появлении еще одного слагаемого  $k_4(A)$  в знаменателе выражения для стационарной концентрации возбужденных центров  $(S^*)_{ст}$  и стационарной концентрации радикалов  $(R)_{ст}$ , так как константа гашения теперь определяется уравнением  $k'_r = k_2 + k_3 + k_6 + k_4(A)$ . Поскольку эта величина входит в знаменатель со знаком плюс, величины  $(S^*)_{ст}$  и  $(R)_{ст}$  в присутствии светостабилизатора — акцептора  $A$  — меньше, чем в полимере без добавок. Соответственно скорость накопления кислородсодержащих продуктов будет меньше, что согласуется с экспериментом (рис. 8, ср. кривые 2 и 3).

Экранирующее действие добавок в полимере не было учтено в общей схеме, поскольку в предыдущих частях мы не занимались вопросом влияния добавок и фактически предполагали, что процесс идет в тонком слое под действием монохроматического света. Считая для упрощения записей, что падающий свет *монохроматический*, введем поправку на экранирование. В присутствии светостабилизатора акцепторного типа с концентрацией  $(A)$  в плоском образце с толщиной  $d$  и поверхностью  $F$  за время  $dt$  иницируется, в соответствии с (21б), число возбужденных состояний, равное

$$dS^* = I_0 F dt (1 - e^{-[\epsilon_S(S) + \epsilon_A(A)]d}) \frac{\epsilon_S(S)}{\epsilon_S(S) + \epsilon_A(A)},$$

а скорость иницирования возбужденных состояний, выраженная в  $см^3 \cdot сек^{-1}$ , определяется в присутствии  $A$  уравнением:

$$\Delta I_c = \frac{dS^*}{d \cdot F dt} = \frac{d(S^*)}{dt} = k'_1 I_0(S) \quad (22)$$

где

$$k'_1 = \frac{\epsilon_S}{d[\epsilon_S(S) + \epsilon_A(A)]} \cdot (1 - e^{-[\epsilon_S(S) + \epsilon_A(A)]d}).$$

Здесь  $(S)$  и  $(A)$  — концентрация поглощающих центров полимера и акцептора соответственно,  $\epsilon_S$  и  $\epsilon_A$  — их молекулярные коэффициенты поглощения, т. е. при переходе от (21б) принято:

$$C_p = (S), C_c = (A), \epsilon_{ph} = \epsilon_S, \epsilon_{ch} = \epsilon_A$$

При  $d \ll 1$ , получаем из (22), разлагая экспоненту в ряд:

$$\Delta I_c = \epsilon_S \cdot I_0(S) \quad (22a)$$

Как и следовало ожидать, для бесконечно тонкого образца получили ранее применявшееся выражение для скорости иницирования. Чтобы убедиться в этом, достаточно положить  $\epsilon_S = k_1$ . Становится ясным смысл константы  $k_1$ .

Общий вид кинетических уравнений с введением поправки на гашение и экранирование не меняется, но значения констант будут другими. Так, например, накопление кислородсодержащих продуктов при иницировании через примесные СО-группы в присутствии светостабилизатора определяется соотношением, аналогичным (20):

$$S = e^{-2p''I_0t} (S_\infty'^{1/2} e^{p''I_0t} + S_0'^{1/2} - S_\infty'^{1/2})^2,$$

где константы равны:

$$p'' = \frac{k_1'}{2} \left( 1 - \frac{k_2'}{k_r'} \right) = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_S}{[\epsilon_S(S) + \epsilon_A(A)]} (1 - e^{-[\epsilon_S(S) + \epsilon_A(A)]d}) \left( 1 - \frac{k_2 + K_4(A)}{k_r + k_4(A)} \right);$$

$$S_\infty' = \frac{2k_9^2 \cdot k_6 \cdot k_r'}{k_1'(k_r - k_2)}.$$

Из приведенных выражений видно, что при введении добавок в полимер накопление продуктов весьма сложным образом зависит от концентраций светостабилизатора, иницирующих центров и толщины образца. Анализ соответствующих закономерностей может быть значительно упрощен для малых промежутков времени.

Это допущение вполне приемлемо для анализа медленно протекающих процессов светостарения. Из полученных соотношений вытекает интересный факт, что в очень тонких образцах светостабилизатор никак не должен проявлять себя, если он обладает только экранирующим действием. Такой вывод вполне ясен и из физических соображений; в очень тонком слое молекулы светостабилизатора не могут «затенить» поглощающие центры полимера.

Более того, добавка может проявлять сенсibiliзирующее действие, т. е. ускорять фотохимические процессы путем передачи энергии, поглощенной добавкой, на полимер, и в то же время замедлять процесс светостарения толстых образцов. Подобное явление наблюдал Грасси<sup>75</sup> для случая стабилизации полистирола общезвестным светостабилизатором 2-окси-4-метоксибензофеноном. В тонких слоях этот светостабилизатор ускоряет окисление. В толстых образцах поверхностный слой при добавке светостабилизатора разрушается быстрее, но основная масса полимера защищена от действия света за счет экранирующего эффекта добавки.

Таким образом, одно и то же вещество, вследствие взаимодействия двух эффектов — экранирования и передачи энергии, — в зависимости от условий может проявлять как стабилизирующее, так и сенсibiliзирующее действие. Это отчетливо показано в работе Фокса и Прайса<sup>116</sup>. Оказалось, что закономерности фотолиза ( $\lambda = 254$  нм) ПММА и поли- $\alpha$ -метилстирола, растворенных в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с различными добавками, можно объяснить, предположив возможность передачи энергии между добавкой и полимером. При этом передача энергии может происходить как по триплетным, так и по синглетным уровням. Обнаружено, что большинство добавок, в частности, известный светостабилизатор 2,4-диоксибензофенон, сенсibiliзирует фотолиз ПММА. Эта сенсibiliзация, как и в случае пленок полистирола<sup>75</sup>, обычно маскируется фильтрующим действием добавки. Бензофенон, наоборот, оказывает стабилизирующее действие вследствие передачи энергии от молекулы ПММА на триплетный уровень бензофенона.

Из сказанного вытекают два принципа, на основе которых следует подбирать светостабилизаторы для полимеров.

Во-первых, светостабилизатор должен обладать электронным уровнем, которому отвечает максимум спектра поглощения, приходящийся на ту же область, что и максимум спектра люминесценции полимера. При этом будет обеспечено наибольшее перекрывание максимумов, а следовательно, наибольшая вероятность передачи энергии<sup>113</sup>.

Во-вторых, светостабилизатор должен обладать электронным уровнем, которому отвечает максимум спектра поглощения, приходящийся на ту же область, что и максимум спектра поглощения полимера.

В заключение следует отметить, что закономерности, характеризующие влияние светостабилизаторов, в основном справедливы и в отношении влияния красителей<sup>5, 6</sup> на светостарение полимеров.

## 7. Методы ускоренного светостарения

В связи с медленным протеканием процесса светостарения в естественных условиях (продолжительность испытаний до 7,5 лет<sup>117</sup>) широкое распространение получили методы ускоренного старения. С этой целью создан ряд производственных и лабораторных установок.

При разработке установок искусственного светостарения основной задачей является, очевидно, возможность создания условий, максимально приближающихся к естественным. В связи с вышесказанным вполне понятна трудность создания таких установок. Сложность заключается уже в том, что требование быстроты испытаний и требование максимальной близости к естественным условиям сами по себе противоречивы. Дело в том, что получение спектра источника, аналогичного солнечному, еще не дает уверенности в том, что данные по светостарению, полученные с помощью этого источника, можно переносить на естественные условия, так как зависимость скорости различных фотохимических процессов от интенсивности, а следовательно, и всего процесса светостарения в целом, носит зачастую сложный характер (см. выше).

Например, рентгенографически показано<sup>18, 119</sup>, что при УФ облучении кристалличность целлюлозы (хлопковое волокно) монотонно уменьшается. При этом оказывается, что это уменьшение при действии солнечного света лишь в 3—5 раз меньше, чем при облучении нефiltroванным светом ртутной лампы (200—800 нм), хотя интенсивность в последнем случае примерно в 50 раз больше и в спектре значительная часть энергии приходится на коротковолновую область.

Если учесть, что интенсивность излучения искусственных источников нередко в сотни, а то и в тысячи раз выше интенсивности солнечного излучения, совершенно очевидно, что для экстраполяции на естественные условия необходимо иметь данные по искусственному светостарению при различных интенсивностях и, следовательно, при конструировании установок ускоренного старения необходимо предусматривать возможность регулирования интенсивности в достаточно широких пределах.

Другим не менее важным требованием, которое необходимо учитывать при создании установок искусственного светостарения, является достаточно точное воспроизведение распределения энергии источника по спектру, идентичного солнечному, особенно в коротковолновой области. Лишь в этом случае можно с достаточной уверенностью переносить результаты ускоренного светостарения на естественные условия. Уже из наличия полос в спектрах поглощения полимеров<sup>73, 77</sup> следует, что чувствительность полимера к излучению различных длин волн (спектр активации) будет различна.

Особенно яркой иллюстрацией зависимости скорости светостарения от длины волны УФ излучения могут служить данные<sup>36</sup>, приведенные

на рис. 4. При увеличении длины волны скорость изменения оптической плотности ( $D$ ) пленок поливинилхлорида, пропорциональная количеству выделившегося  $\text{HCl}$ , возрастает, проходит через максимум при  $\lambda = 260 \text{ нм}$ , а затем падает до нуля при  $\lambda = 332 \text{ нм}$ . Оказывается, что этот максимум совпадает с максимумом поглощения полиеновых структур, являющихся центрами активации светостарения поливинилхлорида.

Проблему получения нужного спектрального распределения источника казалось бы можно решить, исследуя светостарение под действием монохроматического излучения на разных длинах волн. Полученные таким образом результаты по скорости светостарения можно было бы привести к спектру Солнца, просуммировав скорости светостарения на разных длинах волн с учетом интенсивности. Однако в общем случае такое суммирование не будет отвечать действительности, ввиду своеобразного «синергизма» различных длин волн. Так, например, при фотоллизе поливинилхлорида для получения одного и того же количества  $\text{HCl}$  при монохроматическом облучении требуется примерно в 100 раз больше фотонов, чем при полихроматическом<sup>35</sup>.

Помимо условий, накладываемых на излучение, в установках искусственного светостарения необходимо предусматривать также контроль температурного режима и уровня влажности, отвечающих естественным условиям. Имеющиеся установки искусственного светостарения, как правило, лишь частично удовлетворяют сформулированным выше условиям<sup>77, 98, 118–122</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Природа, 1964, № 7, 25.
2. C. V. Stephenson, B. C. Moses, W. S. Wilcox, J. Polymer Sci., **55**, 451 (1961).
3. C. V. Stephenson, W. S. Wilcox, Там же, **1**, 2741 (1963).
4. J. Melchore, Ind. Eng. Chem. Product Res. and Development, **1**, 232 (1962).
5. Одзава Сансиро, Маэкава Кодзи, Кобунси кагаку, **20**, 357 (1963).
6. Р. К. Анкундинова, Ю. А. Ершов, Тр. АН Литовской ССР, **26**, 49 (1967).
7. В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах (стенограммы лекций по спецкурсу), М., 1962.
8. А. Л. Стрелихеев, В. А. Деревницкая, Г. Л. Слонимский, Основы химии высокомолекулярных соединений, 2-е изд., «Химия», М., 1966.
9. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», М., 1967.
10. Р. А. Бальтенас, Л. А. Игонин, Е. П. Сакалаускаене, ДАН, **167**, 351 (1966).
11. Р. А. Бальтенас, Н. Гележяускайте, Материалы Всес. симп. по вопросам производства труб, Вильнюс, 1966, стр. 69.
12. Р. А. Бальтенас, А. Вицинене, Материалы VIII юбил. республ. научно-техн. конф. по вопросам исследования и применения полимерных материалов, Вильнюс, 1966, стр. 25.
13. С. Р. Рафиков, Сюй-Цзи-Пин, Высокомол. соед., **3**, 356 (1961).
14. D. C. Basset, Polymer, **5**, 457 (1964).
15. J. P. Luongo, J. Polymer Sci., **B1**, 141 (1963).
16. R. P. Palmer, A. J. Cobbold, Makrom. Chem., **74**, 174 (1964).
17. H. A. Lanceley, Polymer, **6**, 15 (1965).
18. W. Winslow, K. Natreyek, S. Stills, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., **7**, 390 (1966).
19. A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., **A215**, 187 (1952).
20. A. Charlesby, S. A. Pinner, Там же, **A249**, 367 (1959).
21. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, «Наука», М., 1963, стр. 107.
22. М. Б. Нейман (ред.), Старение и стабилизация полимеров, «Наука», М., 1964.
23. H. H. Jellinek, Pure Appl. Chem., **4**, 439 (1962).
24. J. F. Rabek, Wiadom. chem., **20**, 435 (1966).
25. N. Grassie, Chem. Ind., **1957**, 537.
26. О. Б. Запольский, Высокомол. соед., **7**, 615 (1965).

27. А. Шёнберг, Препаративная органическая фотохимия, ИЛ, М., 1963, стр. 351.
28. G. O. Schenck, Apparature für Lichtreaktionen und ihre Anwendung in der preparativen Photochemie, Dechem. Monographien, **24**, 105 (1955).
29. В. Л. Ермолаев, сб. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», М.—Л., 1966, стр. 147.
30. Н. А. Прилежаева, В. Г. Плотников, Там же, стр. 70.
31. S. Sidman, Chem. Rev., **58**, 689 (1958).
32. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
33. Каталитические фотохимические и электролитические реакции, ИЛ, М., 1960, 2-я гл.
34. A. S. Kenyon, Nat. Bur. Stand. Circ., **525**, 81 (1953).
35. C. G. Hatchard, C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. **A235**, 518.
36. R. F. Reinisch, Amer. chem. soc. polymer. prepr., **7**, 372 (1966).
37. А. П. Пивоваров, Ю. А. Ершов, А. Ф. Луковников, Пластмассы, **1966**, № 10, 7.
38. D. Peters, Trans. Faraday Soc., **59**, 1121 (1963).
39. В. Ф. Гачковский, ДАН, **133**, 1358 (1960).
40. A. Charlesby, R. Partridge, Proc. Roy. Soc., **A283**, 28 (1965).
41. A. Charlesby, R. Partridge, Там же, **A283**, 40 (1965).
42. M. Kasha, Rad. Res. Suppl., **2**, 243 (1960).
43. H. Jaffe, M. Orchin, Theory and application of UV spectroscopy, N. Y., 1962.
44. M. Kasha, Chem. Rev., **41**, 401 (1947).
45. D. Evans, J. Chem. Soc., **1960**, 1735.
46. P. Wilkinson, R. Mulliken, J. Chem. Phys., **23**, 1895 (1955).
47. W. J. Potts, Там же, **23**, 69 (1955).
48. В. Е. Холмогоров, см.<sup>29</sup>, стр. 163.
49. H. L. Browning, H. D. Ackermann, H. W. Patton, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., **6**, 1014 (1965).
50. H. L. Browning, H. D. Ackermann, H. W. Patton, J. Polymer Sci., **A1**, 1433 (1966).
51. B. Ranby, H. Yoshida, Там же, **C12**, 263 (1966).
52. Ю. А. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 2212.
53. Ю. А. Ершов, Ю. В. Гак, Там же, **1966**, 778.
54. H. Yoshida, B. Ranby, J. Polymer Sci., **B2**, 1155 (1964).
55. Е. Л. Сорин, В. Б. Царегородский, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, **1965**, вып. 2 (13), стр. 74.
56. Э. Л. Жужгов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **6**, 56 (1965).
57. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, ДАН, **122**, 1053 (1958).
58. А. Т. Корницкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомол. соед., **1**, 1182 (1959).
59. M. Kashiwabara, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 2494 (1961).
60. H. Kashiwagi, J. Chem. Phys., **36**, 575 (1962).
61. R. Salovey, W. A. Yager, J. Polymer Sci., **A2**, 219 (1964).
62. Ю. Н. Молин, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Высокомол. соед., **1**, 1805 (1959).
63. L. Libby, D. Ormerod, A. Charlesby, Polymer, **1**, 212 (1960).
64. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, Ж. структур. химии, **2**, 607 (1961).
65. H. Fischer, K. H. Hellwege, J. Polymer. Sci., **56**, 33 (1962).
66. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомол. соед., **5**, 71 (1963).
67. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, ДАН, **152**, 665 (1963).
68. B. R. Loy, J. Polymer. Sci., **A1**, 2251 (1963).
69. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомол. соед., **5**, 71 (1963).
70. P. V. Ayscogh, S. Mupari, Там же, **B4**, 503 (1966).
71. M. Dole, Trans. Am. Nucl. Soc., **3**, 356 (1960).
72. Г. В. Пухальская, А. Г. Котов, С. Я. Пшежецкий, ЖФХ, **40**, 714 (1966).
73. N. Grassie, N. A. Weir, J. Appl. Polymer. Sci., **19**, 975 (1965).
74. B. G. Achhammer, M. I. Reiney, F. W. Reinhart, J. Res. Nat. Bur. Stand., **47**, 116 (1951).
75. N. Grassie, N. A. Weir, J. Appl. Polymer. Sci., **9**, 987 (1965).
76. C. V. Stephenson, Lacey, W. S. Wilcox, J. Polymer. Sci., **55**, 477 (1961).
77. Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, В. К. Беляков, Пласт. массы, **1966**, № 7, 43.
78. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомол. соед., **5**, 946 (1963).
79. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, сб. Элементарные процессы химии высоких энергий, «Наука», М., 1965, стр. 194.

80. В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, **5**, 82 (1964).
81. P. R. E. J. Cowley, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A210**, 461 (1952).
82. P. R. E. J. Cowley, H. W. Melville, Там же, **A211**, 320 (1952).
83. М. И. Фролова, А. В. Рябов, Высокомолекул. соед., **1**, 1453 (1959).
84. A. R. Schultz, J. Phys. Chem., **65**, 967 (1961).
85. L. D. Maxim, C. H. Kuist, Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., **4**, 352 (1963).
86. R. B. Fox, L. G. Isaacs, S. Stokes, J. Polymer Sci., **A1**, 1079 (1963).
87. R. B. Fox, L. G. Isaacs, R. E. Kagarise, Там же, **A2**, 2085 (1964).
88. J. T. Allison, Там же, **A1**, 1209 (1966).
89. Shih-Wei-Chen, J. Phys. Chem., **53**, 486 (1949).
90. B. G. Achhammer, M. J. Reiny, L. A. Wall, F. W. Reinhart, J. Polymer Sci., **8**, 555 (1952).
91. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, ЖФХ, **41**, 2951, 1967.
92. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., **50**, 393 (1961).
93. A. R. Burgess, Natl. Bur. Stand. Circ., **525**, 149 (1953).
94. A. R. Burgess, Chem. a. Ind. **1952**, 78.
95. Г. Такемицу, С. Кэнъити, Кобунси кагаку, **21**, 494 (1964).
96. А. Л. Гольденберг, Л. Н. Пирожная, Г. С. Попова, Л. И. Тарутина, Молекул. спектроскоп., Изд., ЛГУ, 1960.
97. В. Я. Ефремов, М. Б. Нейман, Б. В. Розынов, Р. Н. Вилец, Пласт. массы, **1962**, № 9, 18.
98. Ю. А. Ершов, А. Ф. Луковников, А. А. Батурина, Кинетика и катализ, **7**, 597 (1966).
99. Е. Сакалаускаене, С. Р. Рафиков, Ю. А. Ершов, Труды АН Лит. ССР, **52**, 49, 1967.
100. J. E. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2905 (1950).
101. D. Druesedow, C. F. Gibbs, Natl. Bur. Stand. Circ., **525**, 69 (1953).
102. A. L. Scarborough, W. L. Kellner, P. W. Rizzo, Там же, **525**, 95 (1953).
103. C. B. Havens, Там же, **525**, 107 (1953).
104. B. G. Achhammer, Там же, **525**, 119 (1953).
105. R. Schlimper, Plaste und Kautschuk, **11**, 466 (1964).
106. L. S. Hippe, H. T. Tablonski, T. B. Kryzanowska, J. Oil Colour Chem. Assoc., **48**, 447 (1964).
107. A. F. Strobel, S. C. Cating, Ind. Eng. Chem. Product Res. Developm., **1**, 241 (1962).
108. L. Balaban, Chem. Prömysl., **13**, 45 (1963).
109. L. Balaban, Там же, **14**, 366 (1964).
110. B. Wright, Plastics, **28**, 125 (1963).
111. R. Schmitt, R. Hirt, J. Appl. Polymer. Sci., **7**, 1565 (1963).
112. G. Oster, G. K. Oster, H. Moroson, J. Polymer Sci., **34**, 671 (1959).
113. С. И. Вавилов, Собр. соч., т. 1, 2, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
114. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», Л., 1967.
115. Элементарные фотопроеессы в молекулах, сб. «Наука», М., 1966.
116. R. B. Fox, T. R. Price, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., **5**, 390 (1964).
117. G. C. Newland, I. W. Tamblin, J. Appl. Polymer. Sci., **8**, 1949 (1964).
118. W. J. John, B. C. Biswas, S. S. Krishnan, Indian J. Phys., **38**, 453 (1964).
119. Ю. А. Ершов, Л. М. Распопов, К. Ф. Волков, Зав. лаб., **1965**, № 10, 1272.
120. N. Grassie, N. A. Weir, J. Appl. Polymer Sci., **49**, 963 (1965).
121. R. B. Fox, I. R. Price, J. Polymer. Sci., **A3**, 2303 (1965).
122. Ю. А. Ершов, В. М. Маслова, Приборы и техника экспер., **1966**, 200.

Московский текстильный институт  
Институт химической физики АН СССР, Москва