

ИЗУЧЕНИЕ СТАРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛЭТИЛАЛЯ ПРИ ПОМОЩИ
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

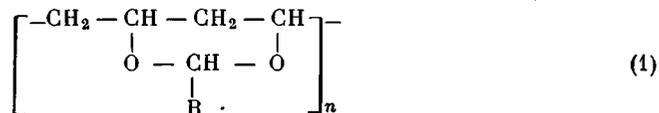
Е. В. Шувалова

В настоящей работе исследовался окислительный распад поливинилэтилаля под действием ультрафиолетового облучения (лампа ПРК-2, температура окружающего воздуха 60°) и теплового воздействия ($t = 150^\circ$).

Изучение происходящих при этом структурных изменений вели методом инфракрасной спектроскопии (спектрометр ИКС-11, призмы NaCl и LiF). В отдельных случаях были получены также ультрафиолетовые спектры поглощения исследуемых образцов (спектрофотометр СФ-4).

Образцы полимеров приготавливали в виде пленок толщиной от 1 до 12 μ . Все пленки отливали на пластинках из каменной соли, на которых и проводили старение образцов¹. Этот метод позволил исследовать очень тонкие пленки (1—2 μ), а также сильно состаренные образцы. Толщину исходных пленок определяли спектрофотометрически по интенсивности полосы 1240 см^{-1} $d = (1/K) \ln(I_0/I)$. Величину K_{1240} определяли по спектру свободной (без подложки из каменной соли) пленки, толщину которой (10 μ) измеряли микрометром с погрешностью $\pm 1 \mu$. Спектрофотометрическое определение толщины для 1—2 μ пленок дает погрешность $\pm 0,1 \mu$ (определение толщины одной и той же пленки по различным полосам поглощения). Таким образом, ошибка в определении абсолютной толщины пленки составляет 10%. Однако, как будет видно ниже, для настоящей работы важна не абсолютная толщина пленок, а точность в определении значений относительной толщины (рис. 3). Эта задача с достаточной точностью решается спектрофотометрическим методом определения толщины.

Поливинилэтилаля является ацеталем поливинилового спирта. Общая формула таких соединений:



Для поливинилэтилаля $R = \text{CH}_3$.

Как следствие метода получения исследуемый поливинилэтилаля содержит остаточные гидроксильные и, возможно, ацетатные группы.

На рис. 1, а, б, в приведены инфракрасные спектры поглощения исходной пленки поливинилэтилаля и спектра поглощения пленок после 100 час. воздействия тепла (термостарение) и 15 час воздействия ультрафиолетового света (фотостарение). Видно, что происходящие при старении изменения аналогичны для термо- и фотостарения. Эти изменения характеризуются уменьшением поглощения в областях: 3400—3500 см^{-1}

¹ Для выяснения влияния подложки из каменной соли на старение поливинилэтилаля параллельно изучали фотостарение свободной 12 μ пленки вплоть до ее разрушения (15 час. облучения). Качественная картина старения не меняется полностью.

(валентные ОН колебания); 2850—3000 см^{-1} (валентные СН колебания); 1300—1500 см^{-1} (деформационные СН колебания); 1100—1300 см^{-1} (валентные С—О— колебания этилального кольца и остаточных гидроксильных групп), а также в области 940 см^{-1} .

Увеличение поглощения было замечено в следующих областях: 1730 см^{-1} (валентные колебания С=О альдегидных и кетонных групп) и 1240 см^{-1} .

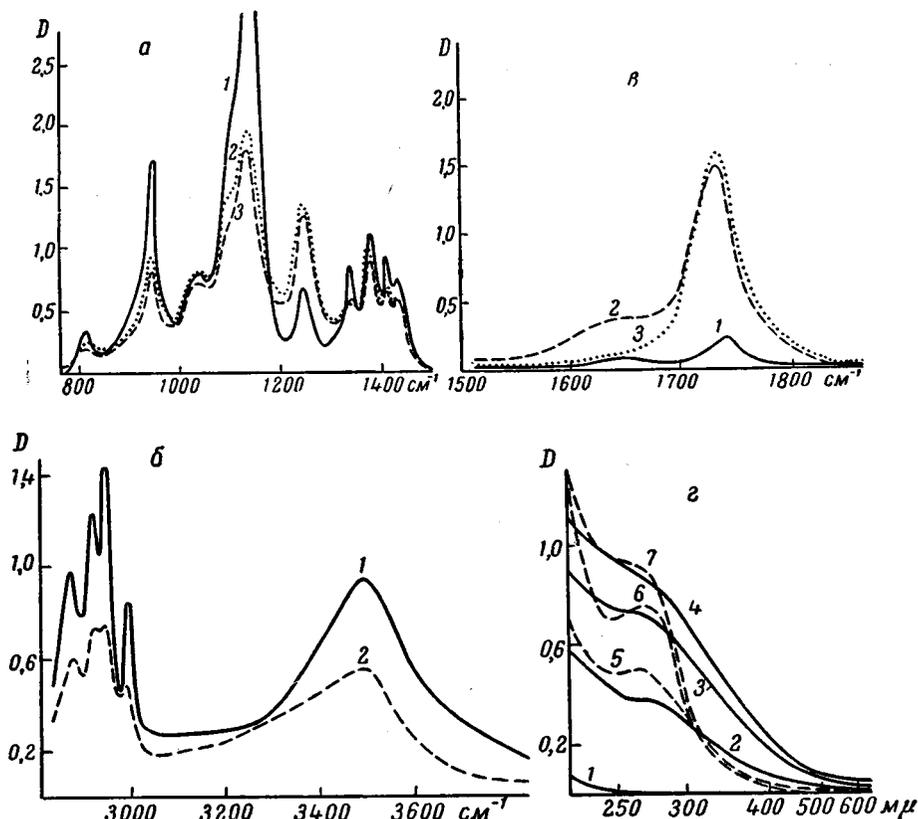


Рис. 1. Спектры поглощения поливинилэтилаля: $D = \ln J_0/J$.

- а — в обл. 800—1500 см^{-1} : 1 — исходный образец, толщина $d = 10 \mu$; 2 — 15 час. фотостарения, $d = 8 \mu$; 3 — 100 час. термостарения, $t = 150^\circ$, $d = 10 \mu$.
 б — в обл. 2800—3800 см^{-1} : 1 — исходный образец, $d = 10 \mu$; 2 — 100 час. термостарения, $t = 150^\circ$, $d = 10 \mu$.
 в — в обл. 1500—1850 см^{-1} : 1 — исходный образец, $d = 10 \mu$; 2 — 125 час. термостарения, $t = 150^\circ$, $d = 10 \mu$; 3 — 15 час. фотостарения, $d = 8 \mu$.
 г — в обл. 220—650 μ : 1 — исходный образец, $d = 8 \mu$; 2 — 50 час., 3 — 250 час., 4 — 450 час. термостарения, $t = 150^\circ$, $d = 2 \mu$; 5 — 2,5 час., 6 — 5 час., 7 — 15 час. фотостарения, $d = 8 \mu$.

По литературным данным [1] поглощение в области 1240 см^{-1} может вызываться С—О—валентным колебанием групп $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$, С=C—О или группой $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$. Поэтому присутствие полосы 1240 см^{-1} в исходном образце может быть вызвано =С—О— колебаниями остаточных ацетатных групп. Увеличение интенсивности этой полосы при старении поливинилэтилаля свидетельствует о появлении $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}- \\ \diagdown \\ \quad \quad \text{O}- \end{array}$ или С=C—О— групп.

Природа полосы 940 см^{-1} не выяснена. Возможно, что поглощение в этой области связано с колебаниями этилального кольца. Это предпо-

жение подтверждается тем, что в спектрах поливинилбутираля ($R = CH_2-CH_2CH_3$ в формуле (1)) и поливинилкеталля ($R =$ радикал циклогексана) имеются полосы поглощения при 990 и 960 см^{-1} , соответственно. Большая интенсивность этих полос указывает на их связь с $-C-O-$ группами. Это же подтверждается параллельным ходом уменьшения интенсивности полосы 940 см^{-1} и полос в области $1100-1130\text{ см}^{-1}$ при старении поливинилэтилалля (рис. 2, а).

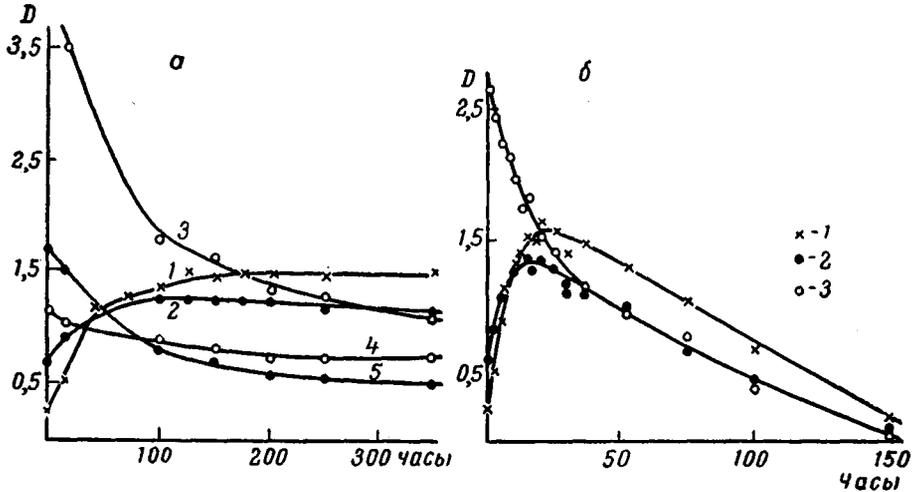


Рис. 2. Изменение во времени интенсивности полос поглощения инфракрасного спектра поливинилэтилалля:

а — при тепловом старении; $t = 150^\circ$, $d = 10\ \mu$, 1 — 1730 , 2 — 1240 , 3 — 1140 , 4 — 1375 , 5 — 940 см^{-1} ;
б — при фотостарении, $d = 8\ \mu$; 1 — 1730 , 2 — 1240 , 3 — 1140 см^{-1}

Единственная разница в инфракрасных спектрах образцов термо- и фотостарения заключается в том, что в первом случае имеется поглощение в области $1600-1670\text{ см}^{-1}$, во втором случае оно практически отсутствует (рис. 1, в). Поглощение в указанной области свидетельствует о появлении при термостарении двойных связей $C=C$ [1].

На рис. 1, г изображены спектры поглощения образцов поливинилэтилалля в области $220-650\text{ м}\mu$. Как термо-, так и фотостарение приводит к появлению в спектре поливинилэтилалля карбонильной полосы поглощения с максимумом при $270\text{ м}\mu$ (кетоны поглощают при $270-285\text{ м}\mu$, альдегиды — $280-300\text{ м}\mu$ [6]). Однако в случае термостарения имеется добавочное поглощение в близкой ультрафиолетовой и видимой области спектра, которое влечет за собой окраску исследуемого образца (интенсивный желтый цвет) и может быть объяснено, как это принято в литературе [4, 6], появлением сопряженных $C=C$ связей.

$C=C$ группы при фотостарении, очевидно, не образуются, так как нет поглощения в области $1600-1670\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, в), нет окраски у облученного образца, а поглощение в области $220-300\text{ м}\mu$ (рис. 1, г), в отличие от термостарения, можно полностью отнести за счет $C=O$ групп.

На рис. 2, а, б приведены кинетические кривые изменения интенсивности в максимуме полосы поглощения для различных групп при термо- и фотостарении. Оказывается, что для обоих типов старения процесс разложения исходного продукта разбивается на два периода, характеризующихся различными скоростями изменения содержания структурных групп. При этом первый период качественно (если не считать отсутствия при ультрафиолетовом старении полосы $1600-1670\text{ см}^{-1}$) одинаков для обоих типов старения. Во втором периоде в случае термостарения наблюдается стабилизация процессов накопления и разложения всех исследуемых групп; в случае фотостарения идет разложение не только исход-

ных, но и групп, образовавшихся в первом периоде. Для выяснения причины столь разного поведения поливинилэтилала при термо- и фотостарении необходимо изучение газообразных продуктов распада.

Для несколько более полной характеристики процессов, происходящих при фотостарении поливинилэтилала, были получены кинетические кривые образования и распада $C=O$ групп для пленок различной толщины (рис. 3). Линейная зависимость между максимальной опти-

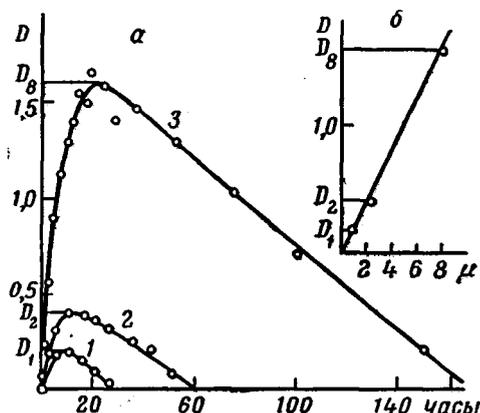


Рис. 3. а — Изменение во времени интенсивности поглощения полосы 1730 см^{-1} при фотостарении для пленок различных толщин:

1 — $1\ \mu$, 2 — $2\ \mu$, 3 — $8\ \mu$.

б — Зависимость между максимальным поглощением при частоте 1730 см^{-1} для данного образца и его толщиной:

D_1 — максимальное поглощение при 1730 см^{-1} для пленки в $1\ \mu$, D_2 — то же для пленки в $2\ \mu$, D_3 — то же для пленки в $8\ \mu$.

ческой плотностью $C=O$ полосы и толщиной образца показывает, что образование $C=O$ групп идет на всю глубину пленки (ср. с фотостарением поливинилхлорида [8]). Кроме того, из рис. 3, б видно, что время максимального накопления $C=O$ групп для пленок различной толщины (определяемое по наибольшему значению оптической плотности D на рис. 3, а) увеличивается с утолщением пленки гораздо медленнее, чем толщина пленки, и можно считать, что накопление $C=O$ групп заканчивается приблизительно в одно и то же время для пленок различной толщины¹; время полного распада образовавшихся групп пропорционально их первоначальному количеству и, следовательно (рис. 3, б), толщине пленки ($1\ \mu$ пленка — 30 час., $2\ \mu$ — 60 час.). Указанное различие в кинетике образования и распада $C=O$ групп может быть объяснено тем, что накопление их идет одновременно по всей глубине образца, т. е. с увеличением толщины пленки окисляется в единицу времени большее количество групп, а разложение $C=O$ групп идет лишь с поверхности образца и, следовательно, скорость распада не зависит от толщины пленки. Если же учесть, что падение интенсивности поглощения $C=O$ групп сопровождается падением поглощения по всему спектру (рис. 2, б), то имеет смысл говорить не о разложении $C=O$ групп, а о полном распаде поливинилэтилала с удалением из образца продуктов распада.

Полученные данные по старению поливинилэтилала не противоречат предложенному Бичелом, Фотисом и Хаксом [5] механизму старения ацеталей поливинилового спирта (на примере поливинилформала, $R = H$ в формуле (1)): под действием кислорода воздуха идет разрыв ацетальных колец с отщеплением соответствующего данному ацеталу альдегида и последующим образованием в цепи полимера $C=O$ и $C=C$ групп. Однако в настоящей работе приводится ряд фактов (см. выводы), объяснение которых требует более детальной схемы механизма старения ацеталей поливинилового спирта, чем это дано в [5], и учета специфических особенностей теплового и ультрафиолетового типов старения.

¹ Наблюдаемое замедление накопления $C=O$ групп для более толстых пленок может быть объяснено ослаблением излучения, вызывающего образование $C=O$ групп в исследуемом образце с толщиной d , по закону Ламберта — Бёера: $I = I_0 e^{-KCd}$, где I_0 — интенсивность падающего излучения, C — концентрация поглощающих групп, K — коэффициент поглощения.

Пользуюсь случаем выразить благодарность В. М. Чулановскому за постоянный интерес к этой работе и обсуждение результатов и В. Д. Гультевой, которая выполнила большую часть работы по пересчету полученных на приборе ИКС-11 кривых пропускания в кривые оптических плотностей.

Выводы

1. При термо- и фотостарении процесс разложения поливинилэтилена делится на два периода. Первый период характеризуется общими чертами для обоих типов старения: происходит разложение одних групп (СН, ОН, —С—О—) и образование других (С=О, =С—О—). Второй период характеризуется для термостарения стабилизацией всех процессов, идущих в первом периоде; для фотостарения — разложением всех групп, т. е. полным распадом образца.

2. Образование С=О групп при фотостарении (первый период) идет одновременно по всей глубине пленки, распад этих групп и всего образца (второй период) идет только с поверхности пленки.

3. Термостарение поливинилэтилена, в отличие от фотостарения, сопровождается образованием С=С связей и пожелтением образца.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс
Ленинград

Поступила в редакцию
25 XII 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. Изд. ин. лит., М., 1957.
2. Н. Тschamler, R. Leutner. *Monatsh. Chem.*, 83, 1503, 1952.
3. Н. Тschamler, R. Leutner. *Spectrochim. acta*, 6, 95, 1953.
4. W. A. Patterson *Anal. Chem.*, 26, 823, 1954.
5. Н. С. Веачелл, Р. Фотис, Дж. Хукс, *J. Polymer Sci.*, 7, 353, 1951.
6. А. Гиллем, Е. Штерн. Электронные спектры поглощения органических соединений. Изд. ин. лит., М., 1957.
7. Р. Ф. Вoyer, *J. Phys. and Colloid. Chem.*, 51, 80, 1947.
8. Г. С. Попова, Применение методов спектроскопии в промышленности продовольственных товаров и сельского хозяйства. Материалы совещания 4—7 июля 1955 г. Изд. ЛГУ, Л., 1957, стр. 92.

INFRARED SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE AGING OF POLYVINYLETHYLAL

E. V. Shvalova

Summary

Absorption spectra in the ranges 2 to 15 μ and 220 to 600 $m\mu$ have been obtained of polyvinylethylal films subjected to heat treatment at 150° C or ultraviolet irradiation (photo aging) in the presence of air. For both kinds of aging a decrease in the number of —C—O—, СН and ОН groups and the appearance of C=O and =C—O—groups (1730 and 1240 cm^{-1}) have been noted. In addition C=C groups (1650 cm^{-1}) appear accompanied by yellowing of the specimens during the thermal aging.