

УДК 678.01:54+678.743

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ*А. В. Каракин, Г. В. Гришин, Б. Д. Курыкин*

Поливинилхлорид ($\text{CH}_2 - \text{CHCl}$)_n так же, как и другие полимеры, под воздействием света изменяет свои физико-химические и механические свойства, что приводит к потере ценных качеств полимера [1, 2]. Фотодеструкции данного полимера посвящено много работ, но до последнего времени механизм этого явления точно не установлен [3]. Поэтому изучение фотодеструкции крайне необходимо для уточнения механизма старения поливинилхлорида и, в частности, для установления важного факта, что окисление полимера идет через образование гидроперекисных групп с последующим их распадом [1]. На основе этих исследований можно в дальнейшем разрабатывать методы стабилизации поливинилхлорида.

Настоящая работа посвящена изучению фотодеструкции поливинилхлорида под действием ультрафиолетового (УФ) освещения и выяснению при этом роли различных стабилизаторов при помощи ИК-спектроскопии и спектров поглощения в видимой области спектра.

Освещение пленок поливинилхлорида производили ртутно-кварцевой лампой ДРИШ-500. Благодаря использованию светосильного сферического отражательного зеркала, линзы и плоского отражательного зеркала, перед которым крепили пленку полимера, процесс фотостарения был доведен до 4 час. Применение теплового фильтра позволяло вести весь процесс при комнатной температуре. Для получения равномерного освещения всей поверхности пленки отражательное зеркало вместе с пленкой полимера врашали во время экспозиции при помощи мотора СД-2 со скоростью 2 об/мин.

Измерение в инфракрасной области спектра проводили от 4000 до 400 cm^{-1} на спектрометре UR-10, а в видимой области спектра от 400 до 750 м μ на спектрофотометре СФ-2М.

Приготовление пленок поливинилхлорида толщиной 15—20 м μ производили из 4—5%-ных растворов в тетрагидрофуране* на стеклянных пластинках. Прозрачные и однородные пленки полимера получали только при применении малогабаритных кристаллизаторов с притертymi крышками, имеющих небольшие отверстия в центре в целях замедления процесса испарения растворителя.

Полученные пленки имеют полосу поглощения в области 265 м μ с очень пологим спадом, который простирается в видимую область спектра.

* Использование циклогексанона в качестве растворителя оказалось невозможным, так как он не может быть полностью удален из пленки, а его собственные полосы поглощения затрудняют интерпретацию ИК-спектров пленок.

1. Облучение прозрачной пленки поливинилхлорида полным светом ртутной лампы в течение 4 час. приводило, даже в вакууме, к сильному пожелтению пленки. На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения необлученной и облученной пленки поливинилхлорида. В области валентных колебаний С—Н произошло некоторое увеличение интенсивностей для полос поглощения с частотой 2970 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})_0$) и 2820 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})_t$), но более значительное для полос поглощения с частотой 2935 cm^{-1} ($\nu_a(\text{CH}_2)$) и 2910 cm^{-1} ($\nu_s(\text{CH}_2)$) [4, 5]. Незначительное увеличение поглощения после облучения также отмечается для деформационных частот СН колебаний 1430 , 1375 , 1355 1335 и 1255 cm^{-1} , причем увеличение интенсивностей полос поглощения как валентных, так и деформационных колеба-

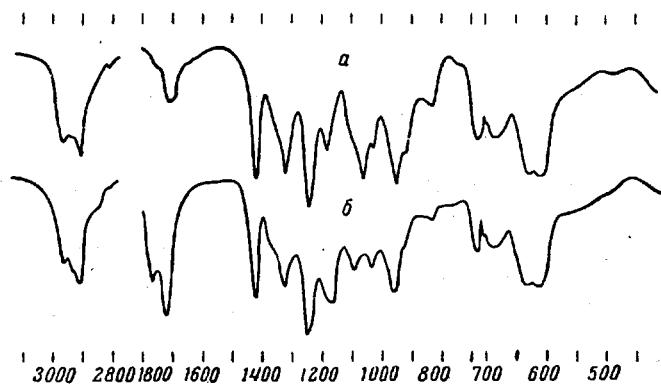


Рис. 1. ИК-спектры поглощения поливинилхлорида:
а — необлученная пленка, б — пленка после 4-часового облучения

ний СН-групп происходит в основном в первые 0,5 часа облучения, а при дальнейшем облучении несколько уменьшается.

Для полос поглощения, связанных с колебаниями С—С- и CH_2 -связи (965 , 940 , 840 cm^{-1}) и для С—Cl-связи (690 , 635 и 610 cm^{-1}) [4, 5], отмечается уменьшение интенсивности, причем для последних уменьшение более значительное и пропорционально увеличению длительности облучения. Аналогичное явление имеет место при облучении в вакууме. Облучение пленок в течение получаса и более приводит к исчезновению полосы поглощения с частотой 1075 cm^{-1} , которую следует отнести к тетрагидрофурану, испаряющемуся при освещении УФ-светом. При вакуумной обработке она также исчезает.

Наряду с увеличением и уменьшением интенсивностей полос поглощения колебаний СН-, С—С- и CCl -групп в облученной пленке отмечаются другие изменения, особенно в области 1700 и 1200 cm^{-1} . В необлученном образце поливинилхлорида отмечаются полосы поглощения с частотой 1765 — 1780 cm^{-1} , которые, по-видимому, следует отнести к C=O -связям между двумя цепями полимера, и 1720 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям C=O -связей в альдегидных и кетонных группах, а также $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, относящимся к С—О-связям. Все эти полосы имеют малую интенсивность. Однако доказывают тот факт, что процессы протекают и в неосвещенном образце. Освещение УФ-светом приводит к резкому увеличению интенсивностей всех указанных полос поглощения, а также к появлению новой сильной полосы поглощения с частотой 1175 cm^{-1} , которую также следует отнести к С—О-группе. Увеличение интенсивностей всех указанных выше полос поглощения происходит в основном в первый час освещения, а затем их интенсивность несколько уменьшается.

Тщательный анализ ИК-спектров позволил нам выявить полосы поглощения, относящиеся к гидроперекисной группировке 840 cm^{-1} (χ) *, 875 cm^{-1} ($\nu - \text{OO}$) и $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C} - \text{OO}$) [6], которые имеют наибольшую интенсивность при получасовом облучении с последующим уменьшением ее при дальнейшем освещении УФ-светом до 3 час., особенно для полосы поглощения с частотой 840 cm^{-1} (χ) (колебание двухгранного угла между плоскостями COO и OON). При 4-часовом облучении не отмечается также полоса поглощения с частотой колебаний 875 cm^{-1} ($\nu\text{O} - \text{O}$) (см. рис. 2).

В области валентных колебаний OH -группы выявляются полосы поглощения 3580 и 3540 cm^{-1} довольно малой интенсивности.

Хорошо известно, что в полимерах при фото- и термодеструкции могут образовываться ненасыщенные связи: так, например, валентные колебания CH при $\text{C} = \text{C}$ -связи, проявляющиеся в области $3000 - 3100\text{ cm}^{-1}$, деформационные (внеплоскостные) в области $700 - 1000\text{ cm}^{-1}$, и валентные колебания $\text{C} = \text{C}$ -связи в области $1500 - 1700\text{ cm}^{-1}$ [4].

В указанных выше областях для облученной пленки поливинилхлорида имеется небольшое поглощение, причем в случае $\text{C} - \text{H}$ -колебаний при $\text{C} = \text{C}$ -связи полоса поглощения значительно лучше выявляется при облучении полимера в вакууме. В области 1600 cm^{-1} полоса поглощения выявляется более четко только при 3-часовом облучении и становится малозаметной при дальнейшем освещении. Хорошо отмечается новая полоса поглощения в области 990 cm^{-1} при облучении в течение 1 часа, которая уменьшает свою интенсивность при дальнейшем освещении.

Для определения действующей длины волны фотодеструкцию поливинилхлорида производили при освещении через светофильтры, выделяющие различные линии ртутного спектра ($313, 365, 405$ и $436\text{ м}\mu$).

ИК-спектры пленок показали, что наибольшие изменения происходят при облучении монохроматическим лучом в 313 и $365\text{ м}\mu$, а наименьшие при облучении линиями ртути 405 и $436\text{ м}\mu$. Так, например, рост интенсивности полос поглощения $\nu\text{C} = \text{O}$ и $\nu\text{C} - \text{O}$ происходит очень сильно для первой группы линий и очень медленно для второй группы. Однако при облучении монохроматическим лучом в $313\text{ м}\mu$ имеются некоторые отличия в их спектре, в котором выявляются полосы поглощения 995 и 1540 cm^{-1} (ненасыщенные связи).

Сильное изменение интенсивностей ν и δ CH -групп, νCCl и т. д. за получасовое облучение указывает на то, что отщепление хлористого водорода с образованием $\text{C} = \text{C}$ -связей, а также образование гидроперекисей (χ и $\nu\text{O} - \text{O}$) можно заметить в первые $0,5$ часа освещения пленок полным светом или монохроматическим лучом в $313\text{ м}\mu$. Одновременно с этим, а также при дальнейшем облучении происходит распад гидроперекисных групп с образованием кетонов и альдегидов,

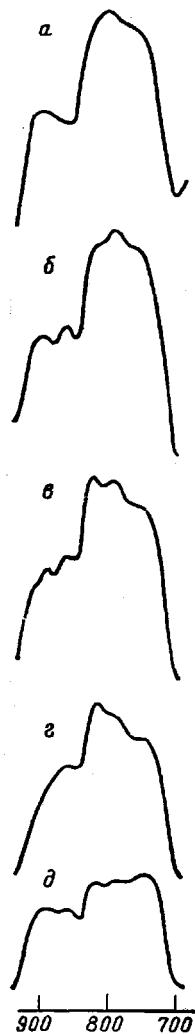


Рис. 2. ИК-спектры поглощения поливинилхлорида

a — необлученная пленка, *b* — пленка после 0,5-часового облучения, *c* — после 1-часового облучения, *d* — после 3-часового облучения, *e* — после 4-часового облучения

* Полоса 840 cm^{-1} (χ) перекрывается полосой поглощения 840 cm^{-1} , относящейся к колебаниям группы $\text{C} - \text{C}$.

а также перекисей, которые также распадаются при дальнейшем освещении. Исчезновение ненасыщенных связей происходит постепенно во время всего периода освещения. По-видимому, при освещении после 1 часа преобладают реакции не только распада перекисных и других групп, но и происходит образование спивок посредством C—C-связей через атомы кислорода, на что указывает уменьшение интенсивности $\nu C=O$ и $\nu C-O$ при облучении до 3 час. по сравнению с 1-часовым освещением.

Характеристика стабилизирующего действия некоторых органических веществ

Стабилизатор	Содержание стабилизатора, %	Отношение оптических плотностей облученного к необлученному образцу пленки		Отношение пропускания для 500 мк необлученного к облученному образцу пленки, %
		1780 см ⁻¹	1730 см ⁻¹	
Без стабилизатора	—	6,5	4,2	1,31
Дисалицилат резорцина	1	5,12	3,05	1,08
4-Метокси-о-окси-бензофенон	1	4,75	3,89	1,03
Смесь 0,2% <i>n</i> -оксидифениламина и 0,8% нафтиламина	1	4,33	4,84	1,1
Люмоген светло-желтый	1	4,3	3,63	1,39
Фенил- β -нафтиламин	1	3,22	3,74	1,44
Смесь 0,2% фенил- β -нафтиламина и 0,8% β -нафтиламина	1	3,03	4,9	1,31
β -Оксантрахинон *	1	2,96	2,42	1,19
<i>n</i> -Оксидифениламин	1	2,9	3,65	1,41
β -Аминоантрахинон *	1	2,78	2,76	1,06
α -Нафтиламин	1	2,72	2,06	1,25
Люмоген водно-голубой	1	2,72	3,02	1,68
α -Нафтоль	1	2,52	3,26	1,26
Дибензоат резорцина	1	2,5	1,51	1,05
β -Нафтиламин	1	1,96	3,04	1,25
Люмоген оранжево-красный	1	1,68	1,87	**
2,6-Дитрет.бутил-4-метилфенон	0,5	1,6	2,135	1,24
Люмоген светло-желтый 564к	1	1,38	2,78	1,4

* При жидкофазном окислении данные вещества являлись сенсибилизаторами [6].

** До 530 мк сильное поглощение.

Следовательно, проведенное спектральное исследование фотодеструкции поливинилхлорида уточнило механизм данного явления [3, 7]: вначале происходит фотохимическая реакция с отщеплением хлористого водорода и образованием ненасыщенных связей, приводящая к пожелтению полимера; в последующих темновых и фотохимических реакциях преобладают реакции окисления, приводящие к образованию гидроперекисей, кетонов, альдегидов и т. д.

2. Механизм и способы стабилизации поливинилхлорида достаточно хорошо изучены, благодаря чему за последние годы производство этого полимера сильно возросло [3, 7].

Однако механизм стабилизирующего действия многих органических веществ мало изучен, поэтому нами была предпринята попытка изучения действия многих известных ингибиторов, люминофоров и других веществ по сопоставлению оптической плотности облученного и исходного образцов пленки для полос поглощения 1780 и 1730 см⁻¹, а также по проценту пропускания при длине волны 500 мк. Полученные данные сведены в таблицу.

Данные таблицы показывают, что самыми лучшими ингибиторами, препятствующими образованию окрашенных продуктов, т. е. отщеплению HCl, являются фенолы и, по-видимому, кетоны. Дибензоат резорцина, кроме того, является хорошим ингибитором окислительных процессов по сравнению с другими фенолами. а-Нафтоль и 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенон хорошо ингибируют окислительные процессы, но значительно слабее препятствуют образованию окраски полимера. Амины довольно плохо препятствуют получению окрашенных продуктов при фотодеструкции. В отношении окислительных процессов можно сказать, что одни из них являются хорошими ингибиторами, другие плохими. Причем одни из них лучше препятствуют образованию продуктов, содержащих C=O-группы, относящихся к колебаниям насыщенных альдегидной и кетонных групп, другие — образованию C=O-групп между соседними цепями полимера. Аналогичные данные получены для люмогенов. Лучшими из них являются люмогены оранжево-красный и светло-желтый.

Важным является также тот факт, что при выборе стабилизаторов для поливинилхлорида необходимо проводить детальное изучение их стабилизирующего действия при помощи ИК-спектроскопии и спектров поглощения в видимой области спектра, так как органические ингибиторы одного и того же класса вызывают различные эффекты.

Выводы

1. При помощи ИК-спектроскопии и спектров поглощения в видимой области спектра показано, что на первичной стадии фотохимической деструкции поливинилхлорида происходит отщепление хлористого водорода с образованием ненасыщенных связей. В дальнейшем преобладают реакции окисления, идущие с образованием гидроперекисей с последующим их распадом.

2. Многие органические стабилизаторы поливинилхлорида довольно хорошо ингибируют фотодеструкцию полимера, но в разной степени, даже для одного и того же класса соединений.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Поступила в редакцию
3 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Гасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. ин. лит., 1959.
2. М. И. Фролова, А. В. Рябов, Тр. по химии и химической технологии, 1961, вып. 3, 577.
3. Р. Е. Лапли, Сб. Органические защитные покрытия, Машгиз, М.—Л., 1959.
4. А. Л. Гольденберг, Л. Н. Пирожная, Г. С. Попова, Л. И. Тарутина, Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд. ЛГУ, 1960, 131.
5. S. Narita, S. Ichinoke, S. Enomoto, J. Polymer Sci., 37, 281, 1959.
6. А. В. Каракин, Успехи химии, 30, 1051, 1961.
7. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Изд. ин. лит., 1963.

INFRARED STUDY OF THE PHOTODECOMPOSITION OF POLYVINYLCHLORIDE

A. V. Karyakin, G. V. Grishin, B. D. Kurykin

Summary

The photodecomposition of polyvinylchloride and its inhibition has been investigated by IR spectroscopy and the absorption spectra in the visible region. It has been shown that the primary stage of the breakdown is elimination of hydrogen chloride with the formation of unsaturated bonds. This is followed by oxidation processes proceeding via hydroperoxide formation. It has been shown that many organic stabilizers are good inhibitors of the reaction, but in various degrees even for a given class of compounds.