

УДК 541.64:542.954:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
ПРОЦЕССА СШИВАНИЯ ПЕРХЛОРВИНИЛОВОЙ СМОЛЫ  
ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОМ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОМ СТАРЕНИИ

*Е. А. Каневская, А. М. Щепилов, П. И. Зубов*

Для пленок и покрытий из перхлорвиниловой смолы (ХПВХ), в исходном состоянии являющейся линейным полимером, в процессе фотохимического и термоокислительного старения наблюдается образование пространственной сетки [1].

Механизм химических процессов, протекающих в различных условиях старения, для ХПВХ был рассмотрен ранее [1].

Однако физико-химические особенности процесса сшивания при фотохимическом и термоокислительном старении не изучены.

Выяснение этого вопроса представляется важным в связи с необходимостью повышения долговечности и механической устойчивости полимерных изделий.

Объектом исследования служила ХПВХ, содержание хлора 62—65%; молекулярный вес, определенный осмометрически, равен 40 000. В качестве растворителя для ХПВХ использовали толуол и дихлорэтан, термодинамически худшим из которых является толуол [2, 3]. Растворители предварительно высушивали и перегоняли.

Пленки из ХПВХ толщиной 50 мк сушили в течение нескольких суток на воздухе и затем в вакуумном шкафу при 60° до полного удаления растворителей.

Старение осуществляли в аппарате искусственной погоды с двумя дуговыми угольными и двумя ртутно-кварцевыми лампами ПРК-2 при 60° [4].

Степень сшивания контролировали методом экстракции ксилом, изменение в химической структуре — методом ИК-спектроскопии при помощи спектрофотометра УР-20. Прочность на разрыв определяли для пленок толщиной 50 мк на разрывной машине при скорости движения нижнего зажима 100 мм/мин.

Для исследования структуры ХПВХ был использован электронно-микроскопический метод палладий-углеродных реплик. Реплики снимали с поверхности исходных образцов и после травления их активным кислородом в течение 10 мин. [5, 6]. Для выявления характера пространственной структуры полимера, подвергнутого старению, применяли метод экстрагирования растворителем. С этой целью образцы после старения экстрагировали ксилом в течение 1 суток для удаления неструктурированного полимера, а затем с их поверхности снимали реплики. Оценку набухания пленок осуществляли в бензole гравиметрическим методом.

Электронно-микроскопические исследования показали, что поверхность исходных пленок из ХПВХ бесструктурна. Как видно из рис. 1, а, б, для пленок, сформированных из термодинамически худшего растворителя — толуола, характерны несколько большие размеры структурных образований (см. вклейку к стр. 1111).

Следовательно, применение метода кислородного травления позволяет выявить неоднородный характер исходной структуры ХПВХ, а также различия в структуре образцов, полученных из растворителей, отличающихся по своему термодинамическому качеству.

При одинаковом времени выдержки в бензole степень набухания пленок, полученных из толуола, меньше, чем из дихлорэтана. После 1 суток набухание пленок, полученных из толуола, составляет 46,5, а из дихлор-

этана 50%. Это дает основание считать, что пленки, сформированные из растворов ХПВХ в толуоле, имеют несколько более плотную упаковку [7].

В процессе фотохимического и термоокислительного старения ХПВХ в аппарате искусственной погоды происходит образование пространственной сетки, наличие которой выявляется методом экстракции. Так, например, содержание нерастворимой фракции полимера после старения в те-

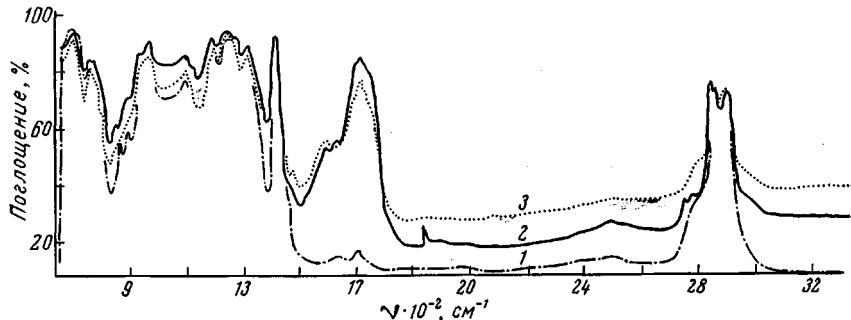


Рис. 2. ИК-спектры пленки из ХПВХ, полученной из раствора в дихлорэтане:

1 — исходная пленка, 2 — после старения в аппарате искусственной погоды в течение 100 час., 3 — после старения в аппарате искусственной погоды в течение 100 час. и экстракции растворителем

чение 0, 30, 70 и 120 час. соответственно составляло 0, 17, 30 и 58,2% (пленка получена из толуола) и 0, 51, 52, 54% (пленка получена из дихлорэтана) соответственно.

Отсюда видно, что кинетика образования нерастворимого полимера для образцов, полученных из различных растворителей, существенно отличается. Очевидно, исходная структура полимера оказывает влияние на кинетику образования нерастворимого полимера.

Сопоставление данных по кинетике образования нерастворимого полимера и результатов электронно-микроскопического исследования структуры пленок дает основание предполагать, что в пленках, полученных из толуола и имеющих более крупную исходную структуру, на начальных стадиях старения процессы спшивания протекают преимущественно в пределах структурных образований. В пленках с более мелкой и однородной структурой, полученных из дихлорэтана, создаются более благоприятные условия для образования пространственной сетки во всей массе пленки, что и определяет их более высокую степень спшивания.

Одновременно с процессами спшивания при старении наблюдается уменьшение веса образцов, свидетельствующее о деструкции полимера и испарении летучих продуктов разложения.

На микрофотографиях (рис. 1, г и д) отчетливо выявляется неоднородная структура поверхности. Это обусловлено различной устойчивостью к процессам деструкции участков структуры, отличающихся плотностью упаковки [8].

С поверхности этих же пленок после удаления растворимого полимера методом экстракции растворителем были сняты реплики, представленные на рис. 1, в и е. На микрофотографиях видны структурные образования, имеющие более крупные размеры для пленок, полученных из толуола. Как показывает сопоставление с микрофотографиями г и д, удаление растворимой фракции способствует более четкому выявлению неоднородной структуры полимера. Это подтверждает предположение о том, что при фотохимическом и термоокислительном старении ХПВХ процессы спшивания происходят наиболее интенсивно в пределах структурных образований.

Следовательно, образование пространственной сетки при фотохимическом и термоокислительном старении ХПВХ протекает неравномерно

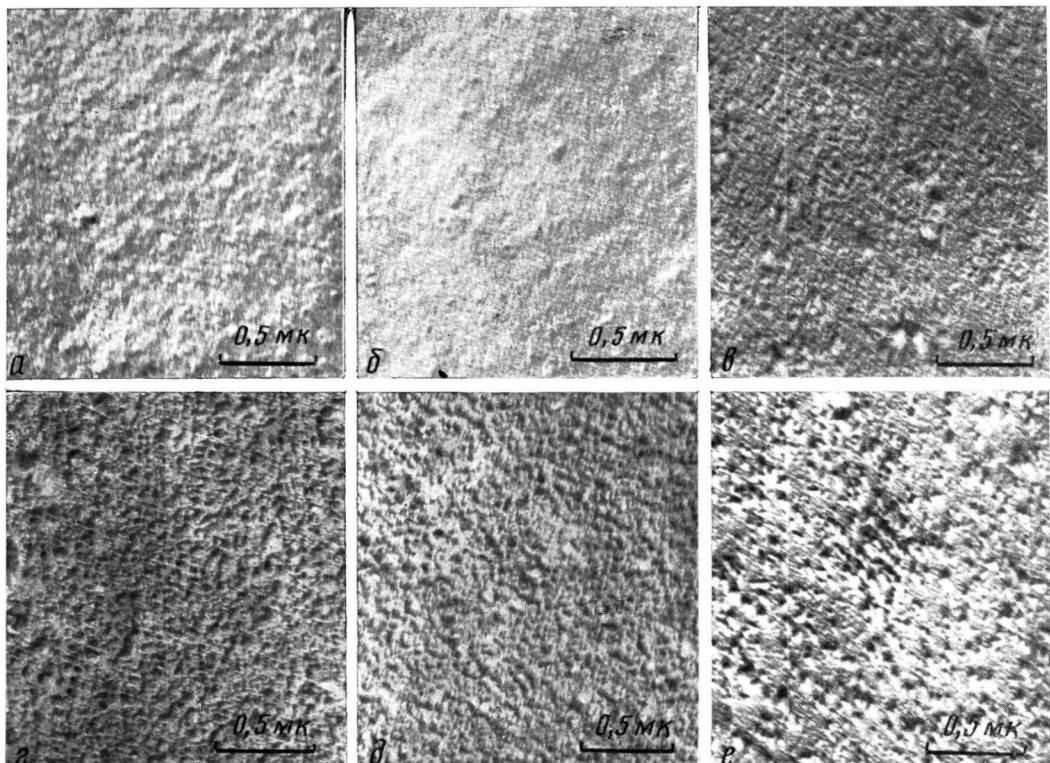


Рис. 1. Микрофотографии реплик с поверхности пленок из ХПВХ, полученных из растворов в толуоле (*a, c, e*) и дихлорэтане (*b, d, f*) после кислородного травления (*a, b*); старения в аппарате искусственной погоды в течение 100 час. (*c, d*); старения в аппарате искусственной погоды и экстракции растворителей (*e, f*)

вследствие неодинаковой плотности упаковки различных участков полимера в исходном состоянии.

В процессе старения возрастает интенсивность полос поглощения валентных колебаний групп С—О ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ), а также изолированных двойных ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ) и сопряженных ( $1660 \text{ см}^{-1}$ ) С=С-связей, которые образуют широкую полосу (рис. 2). Это обусловлено протеканием окислительных процессов, а также процессов дегидрохлорирования, приводящих к образованию изолированных и сопряженных двойных связей [9]. Рост интенсивности полосы поглощения групп С—О сопровождается увеличением интенсивности полос поглощения в областях  $3000$ — $3500$  и  $2500$ — $2700 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к ОН-группам и валентным колебаниям сильных водородных связей, что свидетельствует о накоплении в пленке карбоксильных групп [10, 11]. Общее увеличение фона, отчетливо наблюдаемое в области деформационных и скелетных колебаний, связано с процессами спшивания.

Окислительные процессы приводят к разрывам макромолекул и уменьшению характеристической вязкости для растворимой части полимера. Характеристическая вязкость понижается с  $67$  до  $15 \text{ мл/г}$  после  $100$  час. старения.

Аналогичные закономерности наблюдаются и при старении пленок ХПВХ, полученных из растворов в толуоле. Как видно из данных рис. 3, более устойчивой к процессам окисления является пленка, полученная из раствора в толуоле.

Рис. 3. Кинетика изменения оптической плотности  $D$  полосы поглощения валентных колебаний групп С—О ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ) от времени старения для пленок из ХПВХ, полученных из растворов в дихлорэтане (1) и толуоле (2)

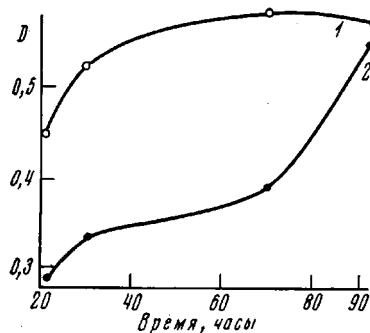
Пленки из ХПВХ, полученных из растворов, отличаются по своему термодинамическому качеству, обуславливает изменение их устойчивости к процессам термоокислительного старения, особенно на начальной стадии старения [12].

Химические изменения для сплошной части пленок ХПВХ изучали после удаления растворимого полимера методом экстракции (рис. 2). Видно, что для пространственно сплошной части полимера характерна значительно меньшая оптическая плотность полосы поглощения валентных колебаний групп С—О, появление более четкой полосы поглощения в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей изолированным двойным связям, и заметное увеличение оптической плотности этой полосы в сравнении с полосой поглощения С—О.

Это дает основание считать, что в пределах структурных образований при старении более интенсивно протекают процессы дегидрохлорирования и образования пространственной сетки. На границах раздела структурных образований облегчено протекание окислительных процессов, сопровождающихся разрывами макромолекул.

Представлялось интересным выяснить влияние пространственной сетки, возникающей в процессе фотохимического и термоокислительного старения ХПВХ, на прочностные свойства пленок. Оказалось, что разрывная прочность пленок после старения в течение  $0$ ,  $30$ ,  $70$  и  $100$  час. составила соответственно  $630$ ,  $360$ ,  $265$  и  $272$  (пленка, полученная из толуола) и  $680$ ,  $422$ ,  $334$  и  $432 \text{ Г/см}^2$  (пленка, полученная из дихлорэтана).

Следовательно, в процессе старения разрывная прочность пленок уменьшается. Понижение разрывной прочности происходит немонотонно; к  $100$  час. старения прочность пленок несколько возрастает. Причиной уменьшения разрывной прочности пленок может быть образование неод-



нородной пространственной сетки, обусловленное преимущественным протеканием процессов сшивания внутри структурных образований при одновременном уменьшении молекулярного веса полимера, заполняющего промежутки между структурными образованиями.

Разрывная прочность пленок ХПВХ, полученных из толуола, даже при близкой степени сшивания, например после 100 час. старения, меньше, чем для пленок, полученных из дихлорэтана. Более низкая прочность пленок из толуола после старения обусловлена более слабым взаимодействием между структурными образованиями.

Таким образом, исследование прочностных свойств пленок из ХПВХ подтверждает вывод о неоднородности пространственной сетки, возникающей в процессе старения. Образование неоднородной пространственной сетки для ХПВХ в процессе фотохимического и термоокислительного старения обусловлено неоднородным характером его исходной структуры.

## Выводы

1. Исследованы физико-химические особенности процесса сшивания линейного полимера перхлорвиниловой смолы (ХПВХ) при фотохимическом и термоокислительном старении.

2. Установлено, что неоднородный характер исходной структуры полимера обуславливает образование неравномерной пространственной сетки в процессе фотохимического и термоокислительного старения.

3. Показано, что химические процессы, протекающие при старении полимера, различаются для участков с различной плотностью упаковки.

4. Уменьшение прочностных свойств пленок из ХПВХ в процессе старения определяется преимущественным протеканием процесса сшивания внутри более плотно упакованных участков структуры и уменьшением молекулярного веса для менее плотно упакованной части полимера.

5. Различие в структуре и плотности упаковки пленок, полученных из растворителей, отличающихся по своему термодинамическому качеству, оказывает влияние на их устойчивость и изменение прочностных свойств при фотохимическом и термоокислительном старении.

Институт физической химии АН СССР  
Научно-исследовательский институт  
технологии лакокрасочных покрытий

Поступила в редакцию  
9 X 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Каневская, В. А. Локудиевский, Т. Л. Каменецкая, М. Г. Фейман, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 4, 49.
2. А. М. Щепилов, Е. А. Каневская, Сб. Новое в технике и технологии лакокрасочных покрытий, № 4, НИИТЭХим, 1971, стр. 20.
3. С. С. Михайлова, С. Н. Толстая, В. М. Лукьянович, Э. И. Евко, Высокомолек. соед., Б10, 524, 1968.
4. М. Г. Фейман, Е. А. Каневская, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 1, 51.
5. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1968.
6. К. З. Гумаргалиева, Е. М. Белавцева, Высокомолек. соед., 8, 1742, 1968.
7. Ю. С. Липатов, Диссертация, 1963.
8. Е. А. Каневская, А. М. Щепилов, И. В. Елисаветская, Сб. Лакокрасочные покрытия, изд-во «Химия», 1972.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. C. F. Bergch, M. R. Harvey, G. B. Achhamer, J. Res. Natl. Bur. Standards, 60, 481, 1958.
11. J. E. Campbell, J. Polymer Sci., 18, 461, 1955.
12. Е. А. Каневская, А. М. Щепилов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., А12, 1943, 1970.

**STUDY OF THE PHYSICO-CHEMICAL PECULIARITIES OF CROSS-LINKING  
OF CHLORINATED POLY(VINYL CHLORIDE) DURING  
PHOTOCHEMICAL AND THERMAL-OXIDATIVE AGEING**

***E. A. Kanevskaya, A. M. Shchepilov, P. I. Zubov***

**Summary**

A study has been made of the changes in the structure and physico-chemical properties of chlorinated poly(vinyl chloride) during photochemical and thermal-oxidative ageing. It has been shown that the heterogeneous nature of the initial polymer structure is responsible for the formation of the nonuniform three-dimensional network and for the decrease in strength of the films during ageing.

---