

УДК 541.(64+14)

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Л. Д. Стрелкова, Г. Т. Федосеева, К. С. Минскер

Выявлены новые детали фотохимического разложения ПВХ. Реакция спивки макромолекул, образование хромофорных групп в ПВХ, полное взаимодействие термостабилизаторов с HCl, приводящие к существенному изменению физико-механических свойств материала, протекают не во всем объеме материала, а лишь в тонких (до 0,005 см) поверхностных слоях со стороны облучения материалов. Высокая эффективность стабилизации ПВХ от действия УФ-света может быть достигнута усиленной защитой поверхности материала термостабилизаторами — акцепторами HCl.

Процесс фотохимического разложения ПВХ в силу большей сложности изучен менее, чем термодеструкция полимера при умеренных (до 200°) температурах [1].

В настоящей работе сообщаются новые характерные детали этого процесса.

При действии на прозрачные пленки из ПВХ монохроматического УФ-света с $\lambda=253,7 \text{ нм}$ (лампа БУВ-30П) наблюдается типичная для фотолиза этого полимера картина: выделяется HCl, происходит окисление, деструкция, структурирование макромолекул и, как следствие, ухудшаются термостабильность, физико-механические свойства, цвет материала (рис. 1), состояние его поверхности, изменяется растворимость.

Сшитый ПВХ, идентифицированный по нерастворимой фракции, начинает образовываться в поверхностном слое (со стороны облучения) после многочасового воздействия лучистой энергии с интенсивностью $I = 1,58 \cdot 10^{15}$ за 5 час. и $0,95 \cdot 10^{15} \text{ квант/сек} \cdot \text{см}^2$ за 10 час. Через 20 и 40 час. соответственно нерастворимый остаток можно выделить в виде сшитой пленки толщиной, независимо от интенсивности и времени облучения, порядка 0,004 см. При увеличении времени облучения количество нерастворимой фракции остается неизменным, возрастает лишь плотность спивки макромолекул (рис. 1, кривые 5, 5').

Следует заметить, что растворимость облученных пленок с механически удаленным поверхностным слоем сшитого полимера на 40% выше, чем у необлученных образцов. Это можно объяснить тем, что в глубоких слоях материала (свыше 0,004 см) протекает, в основном, деградация макроцепей, очевидно, вследствие воздействия рассеянной лучистой энергии и специфических реакций полимеров в твердой фазе.

Однако ухудшение свойств ПВХ-пленок при облучении не связано с изменениями, происходящими в глубоких слоях материала. Совпадение относительного удлинения при разрыве исходного и облученного ПВХ со снятым затем поверхностным слоем у образцов (во избежание ошибок, у исходного образца снимался также слой толщиной 0,004 см, после чего образцы допрессовывались при 170°) доказывает, что причиной снижения физико-механических показателей у образцов является образование трехмерной поверхностной сетки и появление дефектов структуры поверхности.

Химические превращения ПВХ, приводящие, в частности, к существенному изменению цвета, также имеют место только в поверхностном слое образцов (рис. 2). После удаления слоя сшитого полимера в 0,004 см

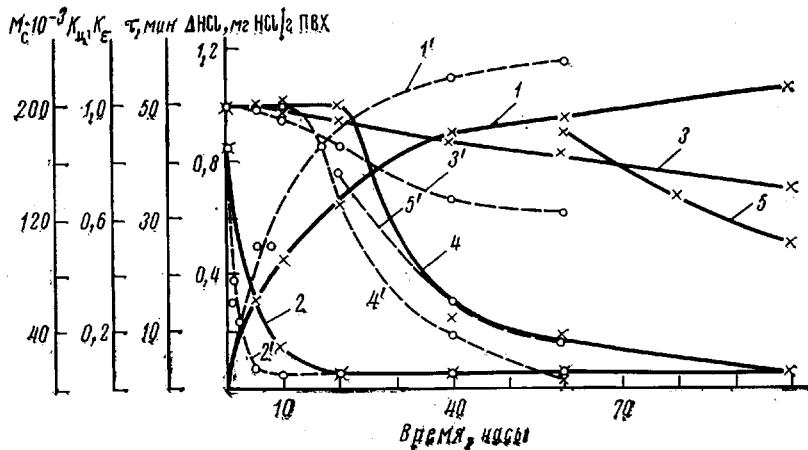


Рис. 1. Изменение количества акцептированного ТС хлористого водорода ΔHCl (1, 1'); времени термостабильности τ (2, 2'); коэффициентов старения по цвету K_d (3, 3') и относительному удлинению при разрыве K_c (4, 4'); молекулярной массы участков цепи между узлами пространственной сетки M_c (5, 5') от времени облучения; 1-5 — $I=0,95 \cdot 10^{15}$; 1'-5 — $1,58 \cdot 10^{15}$ квант/сек·см²

облученная пленка по цвету приближается к исходной. Удаление такого же слоя с исходной пленки не изменяет вида спектральной кривой.

Проследив за кинетикой связывания HCl термостабилизаторами (ТС) (рис. 1, кривые 1, 1'), можно видеть, что появление нерастворимой фракции и изменение цвета пленок происходит после того, как (через 5–10 час.) израсходуется ~25% стабилизаторов, т. е. количество ТС, содержащееся в слое 0,004 см. Еще через 5–10 час. резко снижается относительное удлинение при разрыве.

Это важное наблюдение, показывающее, что резкое ухудшение эксплуатационных свойств жестких ПВХ-материалов так же, как и при термической деструкции полимера [1], связано с полным расходованием ТС (α_t) в реакции с HCl. В этом случае

$$\alpha_t = \frac{HCl_{t \text{ обл}} - HCl_{\text{пер}}}{HCl_{\text{теор}} - HCl_{\text{пер}}} = \frac{\Delta HCl_{t \text{ обл}}}{\Delta HCl_{\text{теор}}},$$

где $HCl_{t \text{ обл}}$, $HCl_{\text{пер}}$, $HCl_{\text{теор}}$ — количество акцептированного HCl после t часов облучения; в процессе переработки ПВХ; и то, которое может быть связано при полном израсходовании ТС во всем объеме пленки соответственно.

Таким образом, в отличие от термодеструкции при фотолизе ПВХ фактором, определяющим стабильность ПВХ-материалов, является содер-

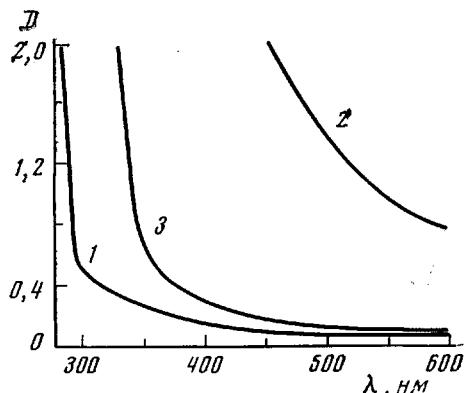


Рис. 2. Спектры поглощения в области $\lambda=250-600$ нм исходной (1) и облученной пленки в течение 40 час. при $I=1,58 \cdot 10^{15}$ квант/сек·см² (2), облученной пленки со снятым затем поверхностным слоем 0,004 см сшитого полимера (3). D — оптическая плотность

жение стабилизатора не во всей массе образца, а в том поверхностном слое, который подвергается сильному разрушающему воздействию лучистой энергии (в данном случае 0,004 см). Существенное изменение окраски в поверхностных слоях материалов из ПВХ по сравнению с окраской после удаления слоя спшитого полимера — 0,004 см (рис. 2) может быть связано с известным фактом формирования хромофорных комплексов HCl с хлоридами металлов или полиеновыми последовательностями в макромолекулах ПВХ. В более глубоких слоях такие комплексы, естественно, не могут образовываться пока есть ТС, способный взаимодействовать с HCl. Иными словами, эффективность стабилизации ПВХ против фотохимического разложения в отсутствие специальных фотостабилизаторов зависит от содержания ТС в тонких слоях, подвергшихся атаке коротковолновых фотонов.

Таким образом, при изучении фотохимической деструкции ПВХ следует иметь в виду, что высокая эффективность стабилизации ПВХ от УФ-света может быть достигнута усиленной защитой поверхности материала не только УФ-, но и металлоксодержащими (акцепторами HCl) стабилизаторами.

В работе использовали жесткие прозрачные пленки толщиной 0,016 см, полученные при 170° вальцево-каландральным способом по рецептуре: ПВХ марки С-55-100, стеарат бария — 0,6, стеарат кадмия — 1,4, диоктилфталат — 5 вес.ч. Время термостабильности τ (мин.) образцов определяли при 160° по ГОСТ 14041-68. Цвет пленок характеризовали относительным изменением степени белизны (K_b =белизна облученного образца/белизна исходного образца) по блескомеру ФБ-2. Структурные изменения оценивали по кинетике растворения ПВХ в свежеперегнанном циклогексаноне при 50±0,5°. Растворение образцов проводили [2] в оболочке из платиновой сетки № 0,17 (толщина проволоки 0,008 см). Кроме гравиметрических и геометрических измерений оценивали также степень набухания пленок γ в циклогексаноне (25°) по формуле $\gamma = (P_{\text{наб.геля}} - P_{\text{пленки}})/P_{\text{пленки}}$. Значения γ использовали для расчета молекулярной массы участков цепи между узлами пространственной сетки M_c , характеризующей плотность спшивки ПВХ [3]

$$\ln \left(1 - \frac{1}{Q} \right) - (1+Q)^{-1} - \mu (1+Q)^{-2} - \frac{\rho_{\text{п}} v_{\text{р}}}{M_c} \left[(1+Q)^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} (1+Q)^{-1} \right] = 0$$

Здесь $Q = \gamma \rho_{\text{п}} / \rho_{\text{р}}$ — равновесное набухание полимера; $\rho_{\text{п}}$ и $\rho_{\text{р}}$ — плотности полимера и растворителя, г/см³; $v_{\text{р}}$ — мольный объем растворителя; μ — термодинамический параметр взаимодействия полимер — растворитель, равный 0,20 [4].

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
13 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972, стр. 57, 59, 228.
2. В. Н. Цветков, М. П. Воронина, Л. М. Кураченкова, Н. А. Соколова, Пласт. массы, 1964, № 8, 24.
3. P. J. Flory, J. J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.
4. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975, стр. 34.