

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Замятин, Н. И. Бекасова, Бороганические полимеры, «Наука», 1975, стр. 31.
2. S. F. Reed, J. Polymer Sci., 9, A-1, 825, 1971.
3. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., A-3, 3275, 1965.
4. T. L. Heying, Progress in Boron Chemistry, v. 2, London, 1970, p. 124.
5. А. Ф. Жигач, Ю. Г. Чикишев, В. Н. Сирягская, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Высоко молек. соед., Б12, 771, 1970.
6. W. J. Lennarz, N. R. Snyder, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2169, 1960.
7. У. Серенсон, Т. Кемпбел, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 198.

УДК 541(64+14)

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ФОТОСТАРЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В.

Наиболее интенсивно фотохимическая деструкция развивается в поверхностных слоях полимеров [1], поскольку излучение затухает по мере проникновения в глубь образца. Естественно, что при достаточно длительном воздействии фотохимические изменения проявляются во все более глубоких слоях, если продукты фотораспада не увеличивают оптической плотности материала для действующего излучения.

Чаще всего, однако, фотостарение сопровождается нарастанием поглощения, что приводит к дополнительному экранированию объема и ограничению глубины слоя, подвергающегося старению.

Цель настоящей работы — исследование для последнего случая закономерностей образования и развития состаренного слоя, а также выявление факторов, влияющих на его предельную глубину. Фотостарение — чрезвычайно сложный и многогранный процесс, включающий изменение структуры полимерной матрицы, а зачастую и ее химического состава.

При анализе мы не будем обсуждать конкретные фотохимические превращения, но предположим, что степень фотостарения в данной точке полимера пропорциональна дозе излучения, поглощенного в этой точке *. Что касается степени старения, то ниже будем определять ее по изменению коэффициента поглощения $\alpha(x, t)$ в диапазоне частот взаимодействующего излучения, полагая, что другие фотохимические превращения ** однозначно связаны с $\alpha(x, t)$.

Тогда для $\alpha(x, t)$ можно записать

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \sigma \alpha(x, t) I(x, t) \quad (1)$$

Здесь x — расстояние от поверхности образца, $I(x, t)$ — интенсивность излучения, а σ — коэффициент пропорциональности между скоростью изменения $\alpha(x, t)$ и потоком поглощаемой световой энергии $\alpha(x, t) I(x, t)$. Что касается $I(x, t)$, то оно подчиняется обычному уравнению

* Излучение создает химически активные продукты, например, радикалы, которые, вообще говоря, за счет диффузии могут приводить к старению необлученных участков полимера. Эти процессы здесь не рассматриваются.

** Это могут быть разрывы макромолекул, спивки, окисление с образованием перекисей и других продуктов, элиминирование газообразных продуктов распада и т. п. Конечно, для разных полимеров и при разных условиях облучения связь изменения поглощения и других физико-химических изменений существенно различна.

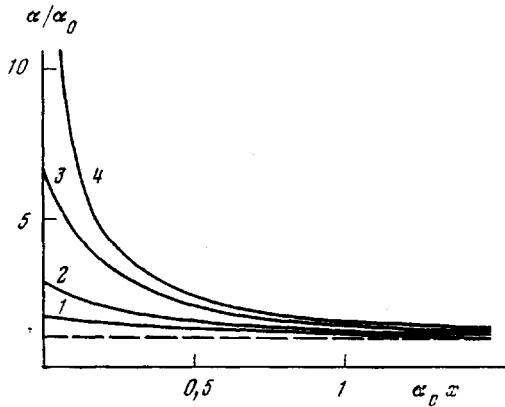
$$\frac{\partial I(x, t)}{\partial x} = -\alpha(x, t)I(x, t), \quad (1')$$

которое при постоянном α приводит к закону Бугера.

Будем решать систему (1) и (1') при начальных и граничных условиях

$$\alpha(x, t) |_{t=0} = \alpha_0; I(x, t) |_{x=0} = I_0, \quad (2)$$

где I_0 — интенсивность падающего на пленку света, α_0 — коэффициент поглощения необлученной пленки на длине волны облучения (свет считаем монохроматическим).



Пространственная зависимость коэффициента поглощения при фотостарении для значений $\sigma I_0 t$: 1 – 0,5, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 3

Решая уравнения (1), (1') совместно с уравнением (2), получаем

$$\alpha(x, t) = \frac{\alpha_0}{1 - e^{-\alpha_0 x} (1 - e^{-\sigma I_0 t})} \quad (3)$$

$$I(x, t) = \frac{I_0 e^{-\alpha_0 x} e^{-\sigma I_0 t}}{1 - e^{-\alpha_0 x} (1 - e^{-\sigma I_0 t})} \quad (4)$$

Из уравнения (3) видно (см. также рисунок), что когда $\sigma I_0 t > 1$, т. е. при достаточно больших дозах облучения, $\alpha(x, t)$ практически не зависит от времени (за исключением малой области вблизи поверхности $\Delta x \sim (\alpha_0 e^{\sigma I_0 t})^{-1}$). Следовательно, при дозах облучения $I_0 t > 1/\sigma$.

$$\alpha(x) = \frac{\alpha_0}{1 - e^{-\alpha_0 x}}, \quad (5)$$

откуда следует, что существенное изменение коэффициента поглощения происходит на размерах $x_{ct} \approx \alpha_0^{-1}$.

Величина σ , входящая в уравнение (1), является фотохимическим сечением превращения [2], и может быть определена из эксперимента по той минимальной дозе облучения, начиная с которой толщина состаренного слоя перестает увеличиваться.

Таким образом, из соотношений (4) и (5) (рисунок) следует, что существует предельная толщина состаренного слоя, которая определяется поглощением исходной пленки α_0 и не зависит ни от дозы облучения, ни от величины фотохимического сечения превращения. Две последние величины определяют скорость старения.

Сопоставим полученные выводы с результатами эксперимента. Авторы работы [3] исследовали фотодеструкцию пленок ПВХ излучением УФ-света с длиной волны 253,7 нм. Из данных по поглощению при учете гео-

метрических размеров следует, что α_0 исходной пленки на этой длине волны порядка 300 см^{-1} .

Исследования динамики фотостарения показали, что старение пленки, в частности, образование сшивок и увеличение оптической плотности в диапазоне 250–600 нм происходит в тонком слое со стороны облучения. Вначале толщина слоя растет с дозой, а, начиная с дозы $1,5 \cdot 10^{19} \text{ кВ/см}^2$, перестает меняться, достигая значения $x_{\text{ст}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}$.

Таким образом, в эксперименте обнаружено наличие предельной глубины $x_{\text{ст}}$ состаренного слоя, не зависящей от дозы, причем значение $x_{\text{ст}}$ близко к $\alpha_0^{-1} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, предсказываемому соотношением (5).

Данные работы о зависимости толщины состаренного слоя от дозы позволяют оценить сечение фотохимического превращения. Его значение $\sigma \sim 10^{-20} \text{ см}^2/\text{квант}$.

Примем, следуя работе [1], что за фотостарение ПВХ в этом диапазоне ответственны карбонилалильные группировки. Тогда, учитывая, что их сечение поглощения $\sigma_a \sim 10^{-16} \text{ см}^2$ [4], получим для квантового выхода фотохимической реакции карбонилалильных группировок с образованием нового центра поглощения значение 10^{-4} . Естественно, величина квантового выхода чувствительна к рецептуре полимера, в частности, к наличию стабилизаторов.

Для немонохроматического источника детальный анализ сложнее, однако можно ожидать, что максимальная толщина состаренного слоя определяется величиной начального коэффициента поглощения на той длине волны, где $\alpha_0(\lambda)I_0(\lambda)$ принимает наибольшее значение (разумеется, это справедливо для фотохимически активной области спектра). Так, например, при использовании ксенотеста для старения пленки с параметрами, указанными в работе [3], максимальная глубина состаренного слоя должна составлять $\sim 0,02 \text{ см}$. Следует отметить также, что наличие стабилизаторов не меняет толщины состаренного слоя, а их присутствие будет, как уже отмечалось, сказываться на величине сечения фотохимического превращения σ .

В заключение следует сказать, что если предсказания рассмотренной модели о глубине состаренного слоя и независимости этой глубины от дозы при больших ее значениях соответствует эксперименту, то детальная зависимость степени старения от толщины, а также вывод о независимости предельной толщины от σ и, следовательно, наличия стабилизаторов еще требует экспериментальной проверки.

Институт прикладной физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1979, стр. 29.
2. Б. Рэнби, Я. Рабек, Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, «Мир», 1978, стр. 539.
3. Л. Д. Стрелкова, Г. Т. Федосеева, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., A18, 2064, 1976.
4. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 107.