

[КПЗ] : [ВП]. В этом случае в период добавления достигается приблизительно постоянный средний состав реакционной системы, когда реагирует основная часть сомономеров (ВП и КПЗ). Следовательно, в этот период каждому составу исходной мономерной смеси однозначно отвечает соответствующий состав сополимера. Это дает возможность вывести кривую состав мономерной смеси — состав сополимера для всей продолжительности сополимеризации. С этой целью переосаждением бензолом из раствора в ДМФ была выделена последняя фракция (образовавшаяся после прибавления всего КПЗ), с весьма завышенным содержанием ВП и после этого был определен состав сополимера (рис. 2).

Таким образом, с учетом всего комплекса полученных закономерностей были найдены условия сополимеризации, которые позволили получать сополимер с заданными свойствами, что было подтверждено многочисленными последующими экспериментами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ringsdorf H. J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed., 1975, v. 51, p. 135.
2. Nueter W. C. Proc. Amer. Assoc. Cancer Res., 1956, v. 2, p. 120.
3. Nueter W. C. J. Natl. Cancer Inst., 1961, v. 26, p. 229.
4. Вильнер Л. М. В кн.: Физиологически и оптически активные полимерные вещества, Рига: Зиннатне, 1971, с. 137.
5. Wessel W., Schoog M., Winkler E. Arzneimittel-Forsch., 1971, B, 21, S. 1468.
6. Meijer A. E. F., Willithagen R. G. I. Biochem. Phys., 1963, v. 12, p. 973.
7. Ammon R., Depner E. Zschr. ges. exp. Med., 1951, v. 128, p. 607.
8. Marek H., Koch H., Seige K. Zschr. ges. exp. Med., 1969, v. 150, p. 213.
9. Ravin H. A., Seligman A. M., Fine J. N. Engl. J. Med., 1952, v. 247, p. 921.
10. Koch H. Arzneimittel-Forsch., 1953, v. 3, p. 565.
11. Frounner J. Amer. J. Pathol., 1956, v. 32, p. 433.
12. Праведников А. Н., Новиков С. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 6, с. 1404.
13. Николаев А. Ф., Бондаренко В. М., Шакалова Н. К. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 737.
14. Kokubo T., Iwatsuki S., Yamashita Y. Macromolecules, 1968, v. 1, № 6, p. 482.
15. Morner R. R., Longley R. I. Pat. 2676949 (USA).—Printed in Chem. Abstrs., 1954, v. 48, p. 9002.
16. Котенко С. И., Лисункин Ю. И., Починок В. Я. Фарм. ж., 1971, т. 21, с. 1.
17. Franc H. D., Levy G. B. J. Polymer Sci., 1953, v. 10, № 4, p. 371.
18. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 185.

Высший химико-технологический  
институт,  
Болгария

Поступила в редакцию  
12.IX.1980

УДК 541(64+14)

#### ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ ФОТОСТАРЕНИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Лебедев В. П.,  
Соколов В. В., Стрелкова Л. Д., Федосеева Г. Т.*

Неоднородность пространственного распределения продуктов фотодеструкции полимеров, как уже отмечалось в литературе [1], связана с возрастанием экранирующего действия приповерхностных слоев материала, где процессы фотостарения протекают наиболее интенсивно. Преимущественный рост поглощения вблизи поверхности приводит в конечном итоге к практически полной остановке процессов фотодеструкции в глубине образца и, следовательно, к установлению определенного распределения наведенного поглощения, которое далее от времени не зависит [2]. Экспериментально процесс ограничения предельной толщины сплошного слоя ПВХ при облучении его УФ-светом обнаружен в работе [3].

Связь профиля наведенного поглощения в полимерах и его эволюции во времени с механизмами старения рассмотрена в работе [4]. Поэтому представляло интерес применить развитый в этой работе подход к иссле-

дованию конкретных полимеров с целью получения дополнительной информации о процессах, протекающих в них при фотодеструкции.

В настоящей работе исследуется характер распределения поглощения в пленках ПВХ при воздействии монохроматического излучения. Непосредственное измерение профиля коэффициента поглощения в образцах представляет собой сложную задачу, поэтому в данной работе регистрировали изменение оптической плотности образцов при последовательном удалении тонких слоев полимера со стороны облученной поверхности.

#### Оптическая плотность нестабилизированных пленок ПВХ после 40 ч облучения при различной толщине снятого с поверхности слоя

Толщина исходной пленки, мм	Толщина снятого слоя, мм	$D_{\text{теор}}$		$D_{\text{эксп}}$	$D_{\text{теор}}$ (два механизма обрыва, $\Delta=170$ )
		мономолекулярный обрыв	бимолекулярный обрыв		
0,37	0,04	1,42	3,07	>2,00	2,56
0,25	0,06	0,87	1,92	1,60	1,61
0,24	0,08	0,69	1,48	1,25	1,24
0,36	0,10	0,92	1,84	1,40	1,50
0,33	0,13	0,69	1,32	1,20	1,09

Использовали жесткие прозрачные пленки ПВХ двух типов. Образцы первого типа получали прессованием нестабилизированного ПВХ марки С-55 под давлением 8 МПа при 453К в течение 90 с. Образцы второго типа были получены вальцекаландровым методом при 453К из ПВХ, стабилизированного стеаратами бария и кадмия (2 вес. ч.) и октилэпоксистеарата (3 вес. ч.).

Облучение проводили УФ-светом с длиной волны 254 нм (лампа БУВ-30П) при интенсивности  $1,5 \cdot 10^{15}$  квант/с·см<sup>2</sup> в течение 40 ч (образцы первого типа) и 100 ч (образцы второго типа)<sup>1</sup>. С облучаемой стороны снимали слои, причем у образцов первого типа, отличающихся исходной толщиной, удаляли по одному слою разной толщины с каждого образца, а у пленок второго типа – последовательно несколько слоев с одного образца. В облученных образцах общая глубина состаренной области невелика (0,02 – 0,2 мм), поэтому с поверхности снимали слои толщиной в несколько сотых миллиметра с точностью до 0,01 мм. Оптическую плотность оставшейся нижней части пленки на длине волны 254 нм измеряли на спектрофотометре СФ-4А. Для устранения рассеяния на поверхности образцов использовали в качестве иммерсионной жидкости вазелиновое масло.

При сопоставлении теоретических представлений с экспериментальными данными ограничимся рассмотрением только однофотонных процессов возбуждения, что естественно, если учесть малую интенсивность светового потока  $I(x, t)$  и высокую энергию квантов. Примем также, следуя работам [1, 5], что процесс фотостарения полимеров, в том числе ПВХ, носит радикальный характер. Тогда в уравнении для скорости нарастания коэффициента поглощения  $\alpha(x, t)$

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

функция  $f(\alpha, I)$  в соответствии с результатами работы [4] имеет вид

$$f(\alpha, I) = a_1 \alpha I \quad (2)$$

в случае гибели радикалов по мономолекулярному механизму и

$$f(\alpha, I) = a_2 \sqrt{\alpha I} \quad (3)$$

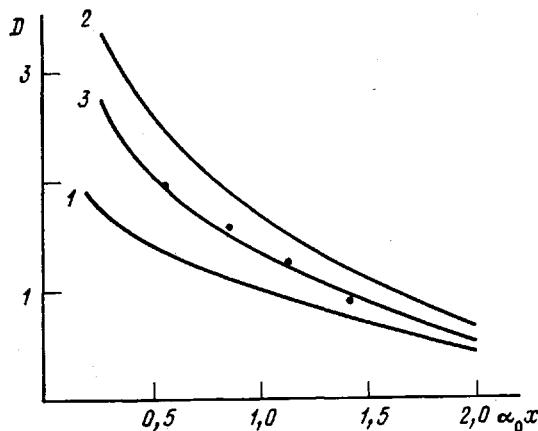
для бимолекулярного обрыва. Здесь  $a_i$  – коэффициенты пропорциональности, зависящие от фотохимических сечений соответствующих процессов. Решения уравнения (1) с  $f(\alpha, I)$  в виде уравнений (2) или (3) получены и исследованы в работе [4]. Вычисленные таким образом значения оптической плотности предельно состаренных слоев полимера  $D_{\text{теор}}$  в сравнении с экспериментальными приведены для образцов первого типа

<sup>1</sup> Как следует из результатов работы [3], этой экспозиции вполне достаточно для образования предельного состаренного слоя полимера.

в таблице, а для образцов второго типа на рисунке. Из этих данных видно, что экспериментальные точки лежат между значениями, соответствующими мономолекулярному обрыву. Отсюда естественно предположить, что в ПВХ могут идти параллельно оба типа реакций обрыва<sup>2</sup>. Тогда условие баланса между поступлением и расходованием радикалов будет иметь вид

$$\eta\alpha I = k_0[R]^2 + k_1[R], \quad (4)$$

где  $k_0$  и  $k_1$  – соответственно константы скорости для би- и мономолекулярного обрыва,  $[R]$  – концентрация радикалов,  $\eta$  – квантовый выход инициирования. Наличие  $\alpha$  в левой части уравнения (4) соответствует предположению о том, что продукты фотораспада ПВХ сами являются фотоинициаторами.



Зависимость оптической плотности  $D$  фотодеструктированной пленки ПВХ от толщины снятого поверхностного слоя  $x$  при различных механизмах гибели радикалов: 1 – мономолекулярный, 2 – бимолекулярный, 3 – мономолекулярный и бимолекулярный обрывы одновременно при  $\Delta=100$ . Точками обозначены экспериментальные значения, полученные для пленки второго типа (исходная толщина 0,21 мм)

Предположив, как и ранее, что  $f(\alpha, I) = a[R]$ , из уравнения (4) имеем

$$f(\alpha, I) = \frac{ak_1}{2k_0} \left( \sqrt{1 + \frac{4\eta k_0 \alpha I}{k_1^2}} - 1 \right) \quad (5)$$

Конечно, скорость цепной реакции не обязательно описывается выражением типа (5), поскольку механизмы обрыва радикалов в полимерах в достаточной мере сложны [6]. Более того, параллельно могут идти несколько реакций, скажем нецепная и цепная с бимолекулярным обрывом. В этом случае

$$f(\alpha, I) = b_1 \alpha I + b_2 \sqrt{\alpha I}, \quad (5')$$

где  $b_1$  и  $b_2$  – константы.

Ниже ограничимся анализом соотношения (5), которое хорошо описывает профиль поглощения, полученный в эксперименте, хотя, возможно, это описание и не единственное.

Перед тем, как перейти к решению уравнения (1) с  $f(\alpha, I)$  в виде уравнения (5), рассмотрим предельные случаи. При малых значениях  $\alpha I$ ,  $f(\alpha, I) \sim \alpha I$ , тогда как при больших значениях  $\alpha I$ ,  $f(\alpha, I) \sim \sqrt{\alpha I}$ . Сравнивая это с уравнениями (2) и (3), можно видеть, что вблизи поверхности, где значение  $\alpha I$  велико, будут преобладать реакции бимолекулярного обрыва.

<sup>2</sup> Конечно, описать эксперимент формально можно и путем вариации показателей степени у коэффициента поглощения и интенсивности, однако это затруднит физическую интерпретацию соответствующих фотохимических процессов.

ва, а в глубине образца, где произведение  $\alpha I$  существенно меньше вследствие поглощения, мономолекулярного<sup>3</sup>.

Исходную систему уравнений  $\partial I / \partial x = -\alpha I$ ;  $\partial \alpha / \partial t = f(\alpha, I)$  перепишем с учетом уравнения (5) в безразмерных переменных

$$\frac{\partial \tilde{I}}{\partial \tilde{x}} = -\tilde{\alpha} \tilde{I} \quad \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial \tau} = \sqrt{1+\tilde{\alpha} \tilde{I}} - 1 \quad (6)$$

С граничными условиями  $\tilde{\alpha}(\tilde{x}, 0) = 1$ ;  $\tilde{I}(0, \tau) = \Delta$ . Здесь  $\tilde{\alpha} = \alpha/\alpha_0$ ;  $\tilde{x} = \alpha_0 x$ ;  $\tau = (k_1 a / 2k_0) t$ ;  $\Delta = 4\eta k_0 \alpha_0 I_0 k_1^{-2}$ ;  $\tilde{I} = I \Delta / I_0$ .

Из уравнения (6) видно, что предельный профиль состаренного слоя в этом случае зависит только от одного параметра  $\Delta$ , который определяет относительный вклад различных механизмов обрыва. Решение уравнения (6) получено численно с помощью ЭВМ для различных значений этого параметра. Наименьшее среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от полученных таким образом теоретических кривых оказалось при значении  $\Delta = 170$  (дисперсия 100) для образцов первого типа (таблица) и  $\Delta = 100$  (дисперсия 50) для образцов второго типа (рисунок). Высокое значение квадратичной ошибки связано с трудностями в измерении толщины снимаемых слоев, а также с относительно слабой зависимостью формы профиля от параметра  $\Delta$ .

Численные значения параметра свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента доминирующую роль на поверхности образца играют бимолекулярные механизмы обрыва. Мономолекулярный обрыв не превышает 10–14 %.

Следует подчеркнуть два обстоятельства. Во-первых, в силу спадания интенсивности с глубиной состаренного слоя появляется возможность выявления по профилю параметров мономолекулярного обрыва, даже если на поверхности его относительная роль невелика. Здесь уместно отметить обнаруженный в работе [3] факт, что в поверхностном слое облученных пленок образуются сшивки, тогда как растворимость более глубоких слоев полимера существенно повышается. Возможно, это связано с различными механизмами обрыва цепей, если бимолекулярный обрыв сопровождается сшиванием макромолекул.

Во-вторых, в отличие от старения по простым механизмам, описываемым выражениями (2) или (3), где предельный профиль не зависит от интенсивности света, в более сложных случаях, как, например, в уравнении (5), он начинает зависеть не только от спектрального состава, но и от интенсивности излучения.

Таким образом, исследование пространственного распределения продуктов деструкции в полимере и его временной эволюции может дать определенную информацию о некоторых особенностях механизма реакций.

Авторы благодарны В. Б. Иванову, О. Н. Карпухину, В. Я. Шляпину за полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 30.
2. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 221.
3. Стрелкова Л. Д., Федосеева Г. Т., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2064.
4. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4.
5. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 67.
6. Пудов В. С. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 9, с. 714.

Институт прикладной физики АН СССР

Поступила в редакцию  
16.IX.1980

<sup>3</sup> Отметим, что для  $f(\alpha, I)$  в виде (5') предельные случаи будут другими. Так, при малых значениях  $\alpha I$   $f(\alpha, I) \sim \sqrt{\alpha} I$ , а при больших значениях —  $\sim \alpha I$ .