

УДК 541(64+14):546.21

**СТРУКТУРА СОСТАРЕННОГО СЛОЯ В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ
ПРИ ФОТОДЕСТРУКЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА**

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

Исследована структура поверхностного слоя фотодеструктированного ПВХ. Показано, что непосредственно у поверхности лежит область накопления продуктов фотоокисления, характеризующаяся малым изменением коэффициента поглощения и отсутствием сшивок. Размеры этой области возрастают с уменьшением интенсивности облучения (при постоянной дозе). Вслед за окисленной идет область накопления полиенов, характеризующаяся повышенным поглощением и сшиванием цепей. Предложена модель, описывающая структуру слоя, наблюдавшуюся в эксперименте.

Фотодеструкция ПВХ, как и большинства других полимеров, тесным образом связана с протеканием радикальных реакций [1]. В условиях дефицита кислорода радикальные реакции в ПВХ сопровождаются дегидрохлорированием. Для термодеструкции этот процесс хорошо изучен [2]. При фотодеструкции процессы генерации радикалов и, возможно, роста полиенов и полиенильных радикалов, хорошо поглощающих излучение, протекают иначе. Дегидрохлорирование идет с образованием поглощающих полиеновых структур, приводящих в конечном итоге к возникновению предельно состаренного слоя, пространственно-временная эволюция которого носит волновой характер. Общий анализ явлений такого типа и связи структуры слоя с механизмами химических реакций содержится в работе [3], а возможности применения этого анализа к ПВХ обсуждаются в работах [4, 5]. Добавим, что факт существования в ПВХ предельно состаренного слоя был доказан экспериментами [5, 6], проведенными на воздухе, и, следовательно, при рассмотрении роста полиеновых структур следует принять во внимание конкурирующий процесс радикального окисления [7].

Можно ожидать, и это будет показано ниже, что дефицит кислорода возникает лишь в глубине образца при достаточно высокой интенсивности света, когда расход кислорода в реакциях фотоокисления превышает его поступление за счет диффузии.

Мольное поглощение продуктов фотоокисления (перекисей, кетонов) на несколько порядков меньше, чем полиеновых структур, и это приводит к появлению на поверхности образца слабопоглощающего слоя, который меняется областью большого поглощения, закономерность образования которого обсуждали ранее [3].

Цель настоящей работы — изучение структуры состаренного слоя и зависимости ее от механизмов фотодеструкции в ПВХ.

Исследовали пленки толщиной 210 мкм, полученные вальцево-каландровым методом при 453 К из ПВХ марки С-55, стабилизированного стеаратами бария и кадмия (по 2 вес. ч.) и октилэпоксистеаратом (3 вес. ч.). Облучение проводили на воздухе УФ-светом с длиной волны 254 нм (лампа БУВ-30П) при трех значениях интенсивности. Интенсивность варьировали изменением расстояния между пленкой и лампой и измеряли ферриоксалатным актинометром. Время облучения выбирали таким образом, чтобы доза излучения, полученная каждой пленкой, была одинакова и превышала дозу, необходимую для установления предельно-состаренного слоя [5, 6]. С учетом этого образец 1 облучали светом с интенсивностью $I=1,58 \cdot 10^{15}$ квант/с·см² в течение 100 ч; образец 2 — с $I=0,46 \cdot 10^{15}$ квант/с·см² в течение 400 ч; образец 3 — с $I=0,22 \cdot 10^{15}$ квант/с·см² в течение 800 ч. Оптическую плотность состаренных таким образом пленок при последовательном удалении с облученной поверхности

тонких (порядка нескольких сотых миллиметра) слоев полимера измеряли на спектрофотометре СФ-26. При этом оптическая плотность состаренных образцов отчитывалась от оптической плотности исходной пленки, что позволило расширить динамический диапазон измерений. Влияние рассеяния поверхностью образцов уменьшалось за счет применения в качестве иммерсионной жидкости вазелинового масла. Было также исследовано содержание нерастворимой фракции в полимере при последовательном скабливании поверхностных слоев. Образцы растворяли в циклогексаноне при 50°, остаток высушивали до постоянного веса.

На рис. 1 изображено изменение оптической плотности состаренных пленок при последовательном удалении поверхностных слоев. Видно, что в распределении коэффициента поглощения $\alpha(x)$ по толщине образца, определяемого производной от оптической плотности dD/dx , можно выделить три области.

Внешняя часть характеризуется значительно меньшим, чем средняя, изменением коэффициента поглощения $\alpha(x)$, причем размеры внешней части существенно зависят от интенсивности при фиксированной дозе излучения. И, наконец, на глубине ≥ 70 мкм кривые близки друг к другу и коэффициент поглощения здесь примерно равен коэффициенту поглощения исходной пленки. Это дает основание рассматривать фотодеструктированный образец как многослойную структуру (рис. 2).

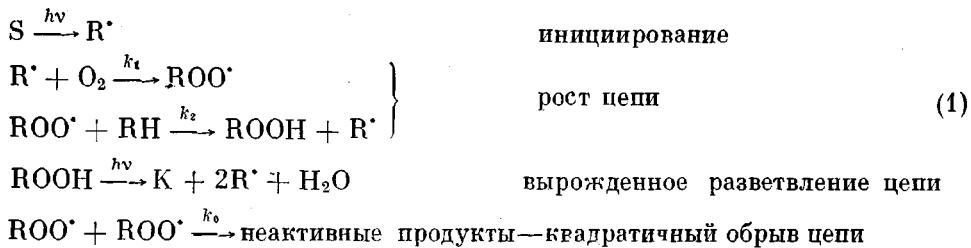
Отметим, что малый размер слабопоглощающей области при максимальной интенсивности (образец 1) позволяет в этом случае пренебречь ею при анализе профиля наведенного поглощения, как это и делалось в работах [4, 5].

У состаренных образцов всех трех типов было определено содержание нерастворимой фракции, оно составило для образца 1—27%, для образца 2—14% и для образца 3—9%. Видно, что количество нерастворимой фракции определяется не только дозой облучения, но и зависит от его интенсивности.

Результаты измерения содержания нерастворимой фракции при удалении поверхностных слоев приведены на рис. 3. Видно, что у образцов 2 и 3 относительное содержание нерастворимой фракции вначале возрастает. Количественный анализ свидетельствует об отсутствии сшивок в скабливаемых слоях в первой области. Положение максимумов на кривых соответствует началу сшитого слоя и совпадает с точками излома на кривых оптической плотности (рис. 1). Малая толщина окисленного слоя у образца 1 не позволила обнаружить пониженного содержания (отсутствия) сшивок в нем.

Таким образом, внешний слой характеризуется не только малым изменением коэффициента поглощения, но и отсутствием сшивок, тогда как в области, где образуются сильно поглощающие полиены, происходит пространственное сшивание материала. Толщина окисленной части растет с уменьшением интенсивности, что и приводит к наблюдаемому уменьшению количества нерастворимой фракции.

Рассмотрим упрощенную схему реакций фотоокисления ПВХ, предполагая, что она в основном идет по схеме инициированного фотоокисления [8, 9].



(S — инициирующая примесь, K — кетоны). Здесь не учтен квадратичный обрыв радикалов R^\cdot друг на друге, а также перекрестный обрыв R^\cdot и ROO^\cdot . Это приближение мы обсудим ниже. Система кинетических уравнений,

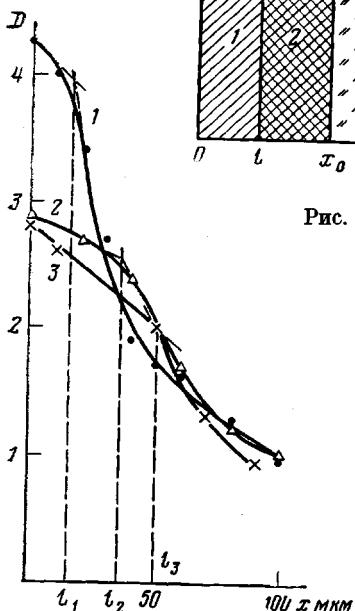


Рис. 1

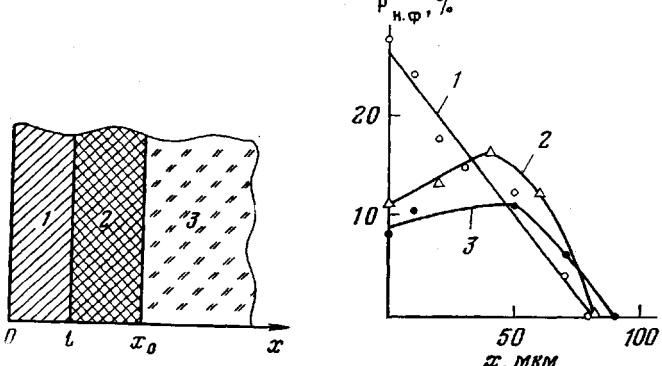


Рис. 2

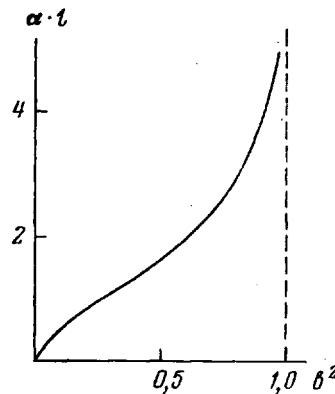


Рис. 3

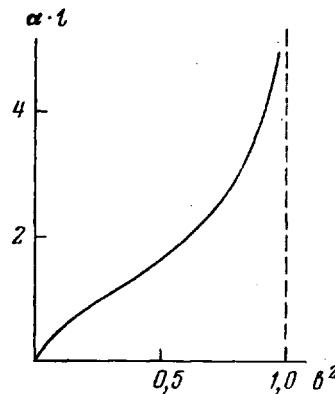


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость оптической плотности D фотодеструктированной пленки ПВХ от толщины снятого поверхностного слоя x при значениях интенсивности облучения $I \cdot 10^{15}$ квант/с·см 2 : 1 – 1,58; 2 – 0,48; 3 – 0,22

Рис. 2. Структура состаренного слоя: 1 – область накопления продуктов фотоокисления, 2 – область локализации полиенов и спивок, 3 – практически нестареный полимер

Рис. 3. Изменение относительного содержания сплитой фракции в полимере $P_{\text{н.ф}}$ при последовательном удалении слоев у образцов 1 (1), 2 (2) и 3 (3)

Рис. 4. Решение уравнения (8) как функции параметра b

описывающая этот процесс, может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} &= \eta \alpha I - k_1 R_1 c + k_2 R_2 \Pi + 2 \varepsilon_p \eta_p PI \\ \frac{dR_2}{dt} &= k_1 R_1 c - k_2 R_2 \Pi - k_0 R_2^2 \\ \frac{dP}{dt} &= k_2 R_2 \Pi - \varepsilon_p \eta_p PI \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= D_c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_1 R_1 c \end{aligned} \quad (2)$$

Первое уравнение описывает изменение концентрации R_1 радикалов R^\cdot , которые возникают при поглощении света интенсивности $I(x)$; $\alpha(x)$ – коэффициент поглощения, η – квантовый выход процесса образования радикалов R^\cdot . Первичные радикалы расходуются в реакции радикального фотоокисления ($k_1 R_1 c$), скорость которой определяется концентрацией кислорода c , и регенерируют в реакции продолжения цепи и при распаде

гидроперекисей. Пероксирадикалы концентрации R_2 , возникающие в этом процессе, расходуются в реакциях обрыва ($k_0 R_2^2$) и в реакции продолжения цепи ($k_2 R_2 \Pi$), отрывая водород от полимера Π с образованием гидроперекисных соединений и регенерацией радикалов R^\cdot . Гидроперекиси концентрации R распадаются под действием света с квантовым выходом η_ν (ε — мольный коэффициент поглощения). Наконец, последнее уравнение представляет собой баланс по кислороду, концентрация которого определяется его расходом в реакциях окисления радикалов и поступлением за счет диффузии $D_c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ (D_c — коэффициент диффузии кислорода).

Анализ системы (2) будем проводить в приближении квазистационарности концентраций реагентов и в предположении, что $\alpha\eta = \text{const}$, т. е. концентрация центров, ответственных за генерацию радикалов и их свойства, мало меняется. Из второго уравнения системы (2) находим

$$R_2 = \frac{k_1 R_1 c}{k_2 \Pi + k_0 R_2}$$

Подставив это выражение в первое уравнение, получим

$$\alpha\eta I + k_1 R_1 c \left(\frac{3k_2 \Pi}{k_2 \Pi + k_0 R_2} - 1 \right) = 0 \quad (3)$$

Дальнейшее рассмотрение будем проводить в предположении, что первый член в скобках много меньше 1, т. е.

$$k_0 R_2 \gg 2k_2 \Pi \quad (4)$$

Тем самым предполагается, что реакция квадратичного обрыва пероксирадикалов доминирует над реакцией продолжения и разветвления цепи.

Используя выражения (4), (3) и (2), найдем

$$R_1 = \frac{\alpha\eta I}{k_1 c} \quad (5)$$

$$R_2 = \sqrt{\frac{\alpha\eta I}{k_0}} \quad (5)$$

Подставив выражение для R_2 из выражения (5) в выражение (4), получим другую форму для неравенства (4)

$$\alpha\eta I \gg \frac{4k_2^2 \Pi}{k_0} \quad (6)$$

Таким образом, для выполнения условий (4) или (6) необходима достаточно большая интенсивность света. Пренебрежение процессами обрыва радикалов R^\cdot допустимо, если

$$k_1 R_1 c = \alpha\eta I \ll \frac{k_1^2 c^2}{k_0} \quad (7)$$

Неравенства (4) и (7) совместимы лишь при достаточно высокой концентрации кислорода.

Подставив выражение (4) в последнее уравнение системы (2) и положив $I = I_0 e^{-\alpha x}$, получим уравнение для $c(x)$ (x отсчитывается от границы образца)

$$D_c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \eta\alpha I_0 e^{-\alpha x}$$

Используя граничные условия $c|_{x=0} = c_0$ и $\partial c / \partial x = 0$ при $x=0$, получаем трансцендентное уравнение для определения расстояния l , где концентра-

ция кислорода обращается в нуль

$$b^2 = 1 - (\alpha l + 1) e^{-\alpha l}, \quad (8)$$

а параметр

$$b = \frac{\alpha \sqrt{D_c c_0}}{\gamma \eta \alpha I_0}$$

Решение этого уравнения получено численно и его график приведен на рис. 4. Видно, что уравнение (8) имеет решение при $b \leq 1$. Таким образом, при больших интенсивностях имеются две области, в одной из которых идет фотоокисление, а в другой — фотостарение в отсутствие кислорода. Между этими областями, конечно, есть переходный слой, где в силу малой концентрации кислорода неравенство (7) не выполняется и требуется более сложный анализ. Однако из-за больших значений k_1 этот переходный слой относительно невелик. При $b=1$ диффузионная длина для кислорода $\sqrt{D_c c_0 / \eta \alpha I_0}$ сравнивается с характерной глубиной проникновения света в пленку α^{-1} и, следовательно, кислород проникает в весь объем состаренного слоя. Сравним полученные результаты с экспериментом. Величина $D_c c_0$ представляет собой коэффициент газопроницаемости ПВХ для кислорода, равный $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-1}\text{s}^{-1}$ [10]. Тогда получим при квантовом выходе реакции образования первичных радикалов $\eta = 10^{-2}$ для трех значений интенсивности, при которых облучали образцы, следующие значения глубины окисленного слоя: $l_1 = 18 \text{ мкм}$, $l_2 = 35 \text{ мкм}$, $l_3 = 55 \text{ мкм}$. Из графиков рис. 1 получаем $l_1 \approx 16 \text{ мкм}$, $l_2 \approx 35 \text{ мкм}$, $l_3 \approx 50 \text{ мкм}$, что хорошо согласуется с теоретическими результатами.

Отметим, что при $\eta \approx 10^{-2}$ и при параметрах эксперимента неравенство (8) не противоречит значению отношения k_2^2/k_0 , указанному в работе [8]. Из условия $b=1$ можно оценить, при какой интенсивности окисление будет происходить во всем объеме пленки. Оценка дает величину $I_0 = 4,5 \cdot 10^{13} \text{ квант/c} \cdot \text{см}^2$.

Из приведенных выше результатов следует, что размеры пространственно-сплошной области в полимерах при их фотодеструкции и локализация этой области в материале существенно зависят от интенсивности облучения при одинаковых дозе и спектре.

Эти выводы представляются важными при сравнении результатов старения образцов, экспонированных при различных условиях (например, в различных климатических районах) и при сравнении ускоренных испытаний с натуральными. Для достижения корреляции результатов естественного и ускоренного старения, увеличивая скорость образования радикалов, необходимо соответственно увеличивать скорости других сопутствующих реакций, в частности рассмотренного здесь окисления.

ЛИТЕРАТУРА

- Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 119.
- Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 38.
- Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 748.
- Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 221.
- Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Лебедев В. П., Соколов В. В., Стрелкова Л. Д., Федосеева Г. Т. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 22, с. 101.
- Стрелкова Л. Д., Федосеева Г. Т., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2064.
- Mory F., Koayata M., Oki Y. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, v. 64, № 925, p. 89.
- Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М. Успехи химии, 1973, т. 42, № 3, с. 391.
- Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 66.
- Рейнглингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 66.

**STRUCTURE OF AGED LAYER IN POLYVINYL CHLORIDE IN THE PROCESS
OF PHOTODEGRADATION IN THE PRESENCE OF OXYGEN**

*Bityurin N. M., Genkin V. N., Lebedev V. P., Nikitin L. V.,
Sokolov V. V., Strelkova L. D., Fedoseeva G. T.*

S u m m a r y

The structure of the surface layer of photodegraded PVC has been studied. In the vicinity of the surface the region of the accumulation of products of photooxidation is situated being characterized by the small change of the absorption coefficient and by the absence of cross-links. The dimensions of this region are increased with decreasing of the irradiation intensity (at the constant dose). Next to the oxidized region the region of polyenes accumulation is disposed being characterized by elevated absorption and cross-linking of chains. The model describing the structure of the layer observed in the experiment is proposed.