

4. Маклаков Л. И., Фурер А. Л., Фурер В. Л., Жихарева Н. А., Алексеев В. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1981, т. 34, № 2, с. 270.
 5. Krimm S., Abe Y. Progr. Nat. Acad. Sci., 1972, v. 69, № 10, p. 2788.
 6. Грибов Л. А., Абилова Т. С. Оптика и спектроскопия, 1967, т. 23, № 3, с. 374.
 7. Кузнецов Н. А., Смолянский А. Л. Ж. прикл. спектроскопии, 1971, т. 15, № 1, с. 92.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
2.XI.1981

УДК 541(64+14)

ОБ ЭФФЕКТЕ САМОФОТОСТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

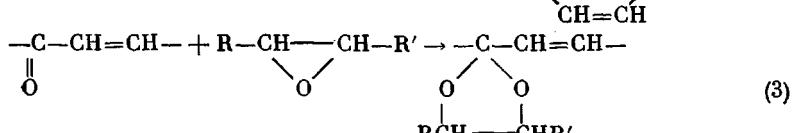
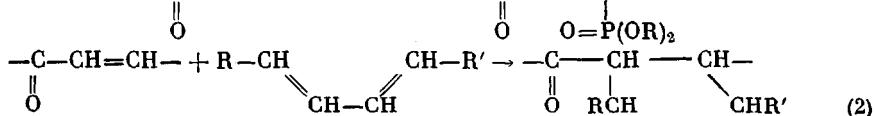
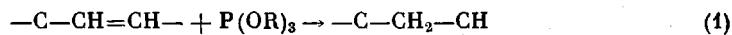
Минскер К. С., Федосеева Г. Т., Стрелкова Л. Д.,
Петров В. В., Колесов С. В.

Низкую светостабильность ПВХ по отношению к УФ-излучению с $\lambda=254-310$ нм связывают с наличием дефектов полимерных молекул, прежде всего связей $(-\text{C}=\text{C}-)_n$ и таких кислородсодержащих групп, как карбонильные, гидроперекисные [1].

Главным видом аномальных структур в макромолекулах ПВХ являются карбонилалильные (карбонилвиниловые) группировки строения $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$, которые обусловливают высокие скорости элиминирования HCl и спшивания макроцепей при термораспаде полимера [2]. Вероятно, карбонилалильные группировки могут быть ответственными также за низкую фотоокислительную стабильность ПВХ. В этом случае их разрушение при химическом взаимодействии с различными реагентами будет приводить к повышению светостойкости полимера.

В работе использовали пленки толщиной 0,2–0,3 мм, полученные прессованием (453 К, 8 МПа, 90 с) порошкообразного суспензионного ПВХ ($K_F=70$; $M_v^0=129\,000$; $\bar{\gamma}_0=1,03 \cdot 10^4$ моль/осново-моль ПВХ). Модификацию полимера проводили путем термической экспозиции смесей ПВХ с выбранными химическими соединениями (373 К, 7200 с; содержание химических соединений 10^{-2} моль/осново-моль ПВХ): (три-(2-этилгексил)fosфитом (т. кип. 431–432 К/133 Па; $n_D^{20}=1,4450$), пипериленом (т. кип. 316–317 К; $n_D^{20}=1,4361$), циклопентадиеном (т. кип. 314–315 К; $n_D^{20}=1,4446$), 2-этилгексил-9,10-эпоксистеаратом (эпоксидное число 3,45; кислотное число 0,48; иодное число 2,3). Непрореагировавший остаток органических соединений тщательно удаляли из полимера экстракцией диэтиловым эфиром в течение 6 ч. Облучение пленок проводили на воздухе светом лампы БУВ-30П ($\lambda=254$ нм, $I=1,5 \cdot 10^{15}$ квант/с·см²). Изменение характеристик образцов в процессе старения оценивали коэффициентом сохранения белизны K_b , рассчитываемым как отношение показателя «белизны» (по блескомеру ФБ-2) состаренного образца к соответствующему показателю исходного материала, спектрами поглощения в УФ- и видимой области (СФ-4А), изменением времени растворения Δt образцов в циклогексаноне при 323 К и количеством нерастворимой фракции $P_{\text{нф}}$.

Модификация полимерных цепей ПВХ за счет характерных реакций с органическими фосфитами, сопряженными диенами и эпоксисоединениями по уравнениям [3]



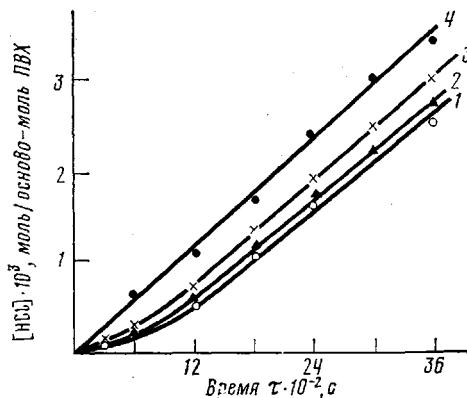


Рис. 1

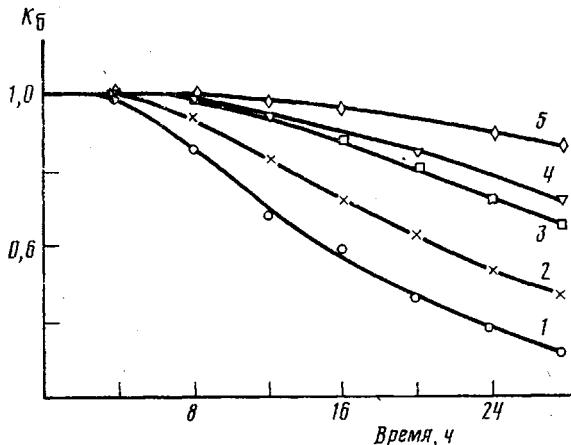


Рис. 2

Рис. 1. Дегидрохлорирование (448 К, 10^{-2} Па) ПВХ (в присутствии акцептора HCl – стеарата бария (2,5 моль/осново-моль ПВХ)), модифицированного при 373 К три-(2-этилгексил)fosфитом (1), циклопентадиеном (2) и пипериленом (3); 4 – ПВХ без добавок

Рис. 2. Зависимость коэффициентов сохранения белизны K_0 от времени облучения ($\lambda=254$ нм, $I=1,5 \cdot 10^{15}$ квант/с·см²) ПВХ-пленок из немодифицированного ПВХ (1) и ПВХ, модифицированного три-(2-этилгексил)fosфитом (2), 2-этилгексил-9, 10-эпоксистеаратом (3), пипериленом (4), циклопентадиеном (5)

Рис. 3. Спектры поглощения пленок (0,3 мм) из чистого ПВХ (1, 6), ПВХ, модифицированного три-(2-этилгексил)fosфитом (2, 7), 2-этилгексил-9,10-эпоксистеаратом (3, 8), пипериленом (4, 9), циклопентадиеном (5, 10); 1–5 – пленки исходных образцов; 6–10 – пленки после облучения ($\lambda=254$ нм, $I=1,5 \cdot 10^{15}$ квант/с·см², 32 ч)

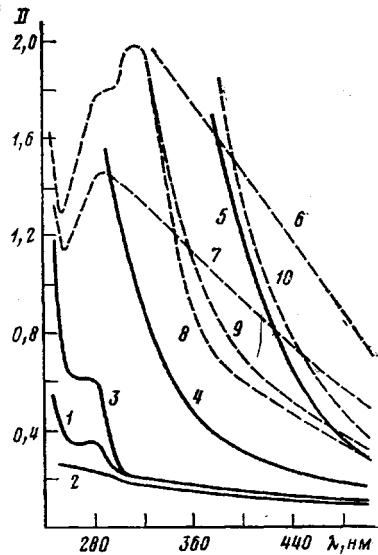


Рис. 3

приводит к разрушению карбонилалильных группировок в составе макромолекул (табл. 1), следствием чего является не только снижение начальной скорости дегидрохлорирования модифицированного ПВХ (рис. 1), но и, как оказалось, повышение их цветостойкости при облучении УФ-светом. При модификации ПВХ три-(2-этилгексил)fosфитом, несмотря на наличие в составе кетофосфонатных группировок групп $\text{C}=\text{O}$, наблюдается увеличение светостойкости пленок (рис. 2, кри-
вая 2). Модификация полимера 2-этилгексил-9,10-эпоксистеаратом, а также пипериленом и циклопентадиеном приводит к еще большему эффекту цветостабилизации образцов ПВХ при УФ-облучении (рис. 2, кривые 3–5). Характерным является также замедление гелеобразования при фотодеструкции модифицированных образцов ПВХ (табл. 2). По эффективности в замедлении окрашивания полимера и спивания макроцепей

Таблица 1

Содержание группировок $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$ в ПВХ после взаимодействия с химическими соединениями - модификаторами (353 К, 7200 с)

Соединение	Характеристическая вязкость, дл/г			$\tilde{\gamma}_0 \cdot 10^4$ моль/осново- моль ПВХ
	$[\eta]_0$	$[\eta]$ после щелоч- ного гидролиза ПВХ	$[\eta]$ после озонолиза ПВХ	
ПВХ без добавок	1,24	1,17	1,16	1,03
Три-(2-этилгексил)fosфит	1,24	1,22	1,24	0
Пипериден	1,24	1,22	1,22	0
Циклопентадиен	1,24	1,24	1,24	0

Таблица 2

**Изменение растворимости в циклогексаноне (323 К) ПВХ-пленок
после облучения
($\lambda=254$ нм, $I=1,5 \cdot 10^{15}$ квант/с·см², 32 ч)**

Образец	$\Delta\tau$, с	$P_{\text{НФ}}$, %
ПВХ немодифицированный	3480	16
ПВХ, модифицированный:		
три-(2-этилгексил)fosфитом	1320	13
2-этилгексил-9,10-эпоксистеаратом	600	8
пипериденом	0	5
цикlopентадиеном	240	0

реагенты располагаются в ряд: три-(2-этилгексил)fosфит <2-этилгексил-9,10-эпоксистеарат<пипериден<цикlopентадиен.

Формирующиеся в полимерных цепях в результате реакций (2) и (3) новые группировки выполняют функцию внутренних светостабилизаторов, электронные спектры поглощения пленок модифицированного полимера показывают увеличение оптической плотности в УФ-области, опасной для ПВХ (рис. 3, кривые 3—5). По аналогии с получением самостабилизирующегося ПВХ путем введения в полимерную цепь фрагментов термостабилизаторов [4] можно говорить о новом эффекте самофотостабилизации ПВХ за счет полимераналогичных превращений внутренних реакционноспособных группировок $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$.

Таким образом, блокирование активных центров распада ПВХ-карбонилалильных группировок за счет специфических реакций с органическими fosфитами, эпоксиоединениями или сопряженными диенами ведет к повышению светостойкости ПВХ. Следовательно, важным требованием к полимеру для светостойких материалов является сведение до минимума содержания карбонилалильных группировок при синтезе полимера.

ЛИТЕРАТУРА

- Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 30.
- Минскер К. С., Лисицкий В. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 483.
- Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 498.
- Минскер К. С., Пуринсон Ю. А., Заварова Т. Е., Платэ Н. А., Федосеева Г. Т., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1336.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия
Октября

Поступила в редакцию
2.XI.1981