

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев В. А., Андрианов Р. А., Ушков В. А. Горючность полимерных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1978. 103 с.
2. Pat. 3930104 (USA).
3. Асеева Р. А., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 176 с.
4. Филиппов А. А., Халтуринский Н. А., Берлин А.л. А.л. В кн.: Тез. докл. 5-й Всес. конф. по горению полимеров и созданию негорючих материалов. Волгоград: Политехн. ин-т, 1983, 13 с.
5. Гальченко А. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983. 31 с.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12.X.1983

УДК 541(64+14):543.422.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИДОДЕКАНАМИДА НА ФОТООКИСЛЕНИЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Цванкина А. Л., Неверов А. Н., Цванкин Д. Я.

Известно, что под действием УФ-излучения полимеры постепенно разрушаются. Ранее было показано, как в процессе фотостарения изотропного и ориентированных образцов полидодеканамида (ПДА) ухудшаются его прочностные и деформационные свойства, что в свою очередь было вызвано изменением структуры полимера и главным образом его аморфной фазы [1]. Значительное увеличение плотности аморфных областей при фотостарении не может быть не связано с химическими изменениями в аморфной фазе, происходящими при УФ-облучении ПДА. Так, перестройка сетки водородных связей, образование низкомолекулярных продуктов, поглощение кислорода и другие реакции, сопровождающие фотодеструкцию ПДА [1–5], протекают в основном в аморфных областях, частично захватывая и кристаллические участки. Таким образом, в полимерах с разной степенью кристалличности процессы деструкции могут существенно различаться.

Количественно оценить различие в протекании фотостарения ПДА можно методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, который мы использовали ранее для изучения фотодеструкции изотропного и ориентированного ПДА [6]. Этот метод позволяет исследовать поверхностный слой твердого тела глубиной 10–60 Å. Таким образом, изучая поверхность ПДА, мы всегда исследуем кинетическую область полимера, где фотоокисление не лимитируется диффузией кислорода [5].

В качестве объектов исследования были выбраны изотропные пленки ПДА с $M_n=14\,000$. Дифрактограммы необлученных пленок приведены на рис. 1. «Аморфные» пленки были получены охлаждением расплава ПДА в смеси ацетон+сухой лед (рис. 1, кривая 1). Степень кристалличности пленок, полученных таким способом, невелика и составляет 5–10%. Дифрактограммы аморфных пленок, облученных в течение 145 ч, свидетельствуют о том, что степень кристалличности при облучении не изменилась. Пленки со степенью кристалличности ~65–70% («кристаллические») были получены медленным охлаждением в прессе с последующим отжигом при 150° в течение 4 ч. Дифрактограммы этих пленок приведены на рис. 1 (кривая 2).

Фотостарение проводили в камере светопогоды ИП-1,3 нефильтрованным светом ламп ИРК-2 в течение 1–145 ч. Электронные спектры снимали на приборе ESCA-3-MKII-Vg (излучение $MgK\alpha$). За начало отсчета принимали энергию связи

$E_c=285,00$ эВ линии C_{1s} в углеводородах. Точность измерения содержания отдельных компонент в C_{1s} -спектре составляет 4%, точность измерения относительного содержания кислорода по C_{1s} - и O_{1s} -спектрам — 0,3%.

Электронные спектры аморфного и кристаллического ПДА, облученного в течение 38 ч, приведены на рис. 2. Электронный спектр C_{1s} облученного ПДА мы разложили на четыре линии, согласно работам [7, 8]. Полуширины линий и энергии связей компонент спектра ПДА определили на основе электронных спектров модельных соединений [8]. В спектрах C_{1s} кривая 1 соответствует линии углерода в метиленовых группах, не связанных непосредственно с фрагментом CONH (ли-

Рис. 1. Дифрактограммы исходных пленок ПДА: 1 — за-
каленная в смеси ацетон+су-
хой лед (аморфная); 2 — мед-
ленно охлажденная в прессе,
с последующим отжигом при
150° в течение 4 ч (криста-
лическая)

Рис. 2. Электронные спектры C_{1s} , O_{1s} аморфной (а) и кри-
сталлической (б) пленок, об-
лученных УФ-светом в тече-
ние 38 ч: 1 — линия $\underline{C-C(H)}$,
2 — $\underline{C-N}$, 3 — $\underline{O=C-N}$, 4 —
 $\underline{O=C-O}$, 3' — $\underline{O=C-N}$, 4' —
 $\underline{O=C-O}$

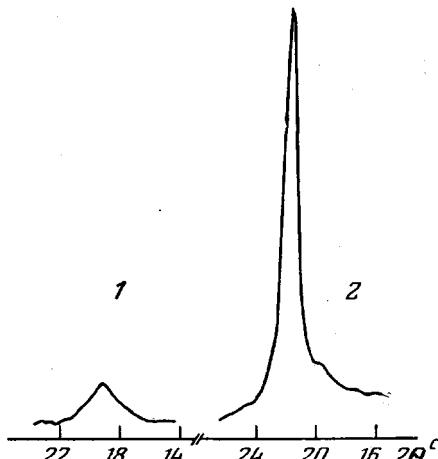


Рис. 1

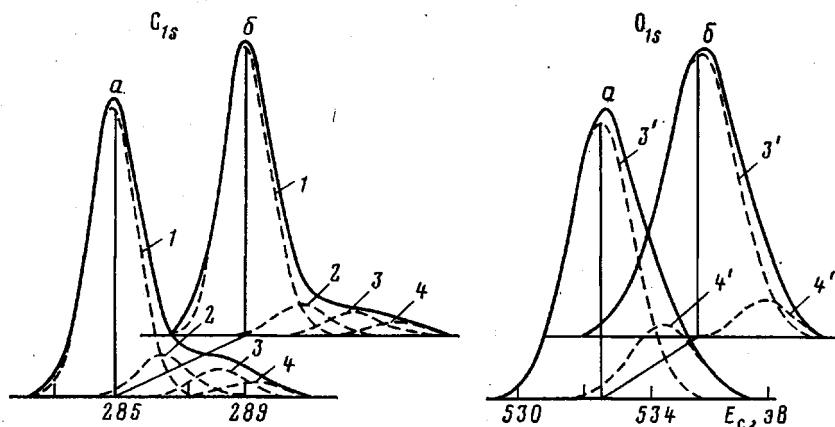


Рис. 2

ния $\underline{C-C(H)}$, $E_c=284,95$ эВ). Кривая 2 соответствует линии углерода, связанного с азотом и углеродом соседней метиленовой группы (линия $\underline{C-N}$, $E_c=286,35$ эВ). $E_c=288,00$ эВ, имеет $1s$ -электрон углерода амидных групп (линия $\underline{O=C-N}$, кри-
вая 3). Кривая 4, максимум которой имеет $E_c=289,00$ эВ, соответствует линии угле-
рода в карбоксильных группах (линия $\underline{O=C-O}$). Подробнее отнесение представлено
в работах [7–9].

Электронный спектр O_{1s} состоит из двух линий (рис. 2). Основная линия, максимуму которой соответствует $E_c=532,3$ эВ, принадлежит атому кислорода амидных групп. Вторая линия O_{1s} спектра свидетельствует о наличии в полимере карбо-
ксильных групп, в которых суммарная энергия связи составляет 534,3 эВ. Спектр
азота имеет одну линию с энергией связи 399,9 эВ.

Спектры C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} необлученных аморфных и кристаллических пле-
нок практически не отличаются. Соотношение интенсивностей C_{1s} -линий
в исходных образцах следующее: аморфная пленка — 83% (линия

$\underline{\text{C}}-\text{C}(\text{H})$), 11% ($\underline{\text{C}}-\text{N}$), 6% ($\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{N}+\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{O}$); кристаллическая пленка — 82% (линия $\underline{\text{C}}-\text{C}(\text{H})$), 12% ($\underline{\text{C}}-\text{N}$), 6% ($\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{N}+\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{O}$). В исходных пленках (как в аморфной так и кристаллической) имеется некоторое количество карбоксильных групп. В спектрах кислорода это проявляется в виде асимметричности основного пика, соответствующего кислороду амидных групп.

После УФ-облучения вид спектров C_{1s} и O_{1s} изменяется. Различия в степени фотоокисления аморфной и кристаллической пленок проявляются уже в первые часы УФ-облучения. Скорость накопления карбоксильных групп в аморфном полимере выше, чем в кристаллическом (рис. 3, кри-

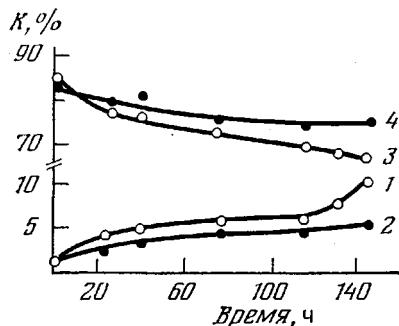


Рис. 3

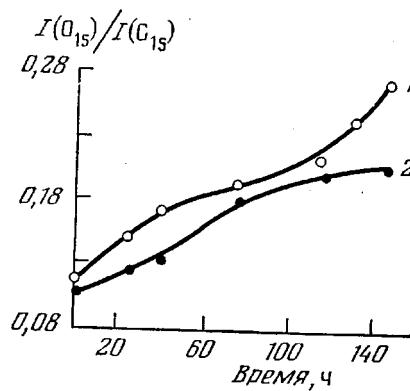


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость содержания отдельных компонент C_{1s} спектра аморфной (1, 3) и кристаллической пленки (2, 4) от времени УФ-облучения. 1, 2 — линия $\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{O}$, 3, 4 — $\underline{\text{C}}-\text{C}(\text{H})$

Рис. 4. Относительное содержание кислорода в аморфной (1) и кристаллической пленке (2) в процессе фотостарения

вые 1, 2). На рис. 3 представлены зависимости изменения относительных интенсивностей линий $\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{O}$ (кривые 1, 2) и $\underline{\text{C}}-\text{C}(\text{H})$ (кривые 3, 4) в процессе УФ-облучения. Относительное содержание K данной компоненты в общем спектре C_{1s} вычисляли по отношению площади данной линии к общей экспериментальной кривой. Существенные различия в степени окисления наблюдаются уже на ранних стадиях фотостарения. В течение первых 40 ч скорость накопления карбоксильных групп и содержание линии $\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{O}$ в общем C_{1s} -спектре в аморфном ПДА заметно выше. Так, содержание карбоксильных групп после облучения в течение 24 ч составляет 2,3% в кристаллической и 4% в аморфной пленке. После 70 ч УФ-облучения скорости образования карбоксильных групп в аморфной и кристаллической пленках выравниваются, при этом количество карбоксильных групп в аморфной пленке выше, чем в кристаллической. После 74 ч облучения $K_{\text{o}=\text{c}-\text{o}}$ в аморфной пленке составляет 6,5%, а в кристаллической — 5,1%.

Однако после 120 ч облучения вид C_{1s} -спектров аморфной пленки меняется. Резко увеличивается интенсивность высокоэнергетического плеча, в частности линии $\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{O}$. После облучения в течение 145 ч относительное содержание линии $\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{O}$ в общем спектре C_{1s} составляет 11%. Дальнейшее облучение приводит к полному механическому разрушению полимера, и пленки становятся совершенно хрупкими.

При фотостарении заметно понижается интенсивность линии $\underline{\text{C}}-\text{C}(\text{H})$ в электронном спектре C_{1s} . Понижение интегральной интенсивности данной компоненты спектра соответствует уменьшению количества выбитых $1s$ -электронов атома углерода метиленовых групп, не связанных непосред-

ственno с фрагментом CONH. Уменьшение концентрации CH₂-групп в полимере может быть вызвано их окислением и другими деструктивными процессами, протекающими при фотостарении. В аморфном ПДА до облучения содержание CH₂-групп составляло 83%, а после облучения в течение 115 ч – 69%, в то время как в кристаллическом ПДА содержание CH₂-групп понизилось с 82 до 74,5%.

Анализ изменения O_{1s}-спектров ПДА при фотостарении дает возможность оценить количество кислорода, содержащегося в поверхностном слое полимера. Относительное содержание кислорода определяли по отношению площади экспериментальной линии O_{1s} к линии C_{1s} с учетом сечения фотоионизации кислорода и углерода. На рис. 4 представлены зависимости $I(O_{1s})/I(C_{1s})$ ($I(O_{1s})$ – интегральная интенсивность линии O_{1s} кислорода, $I(C_{1s})$ – интегральная интенсивность линии C_{1s} углерода) от времени облучения. В необлученных образцах отношение $I(O_{1s})/I(C_{1s})$ равно 0,105 для кристаллической и 0,115 для аморфной пленок. (Экспериментальная линия O_{1s} кроме кислорода амидных, карбонильных, карбоксильных и ряда других групп, образующихся при фотодеструкции, всегда включает незначительное количество кислорода, адсорбированного на поверхности; вследствие этого соотношение $I(O_{1s})/I(C_{1s})$ несколько завышено.)

УФ-облучение в течение 40 ч приводит к существенному увеличению содержания кислорода в аморфной пленке ($I(O_{1s})/I(C_{1s})=0,169$ при времени облучения 38 ч) и к незначительному увеличению содержания кислорода в кристаллической пленке ($I(O_{1s})/I(C_{1s})=0,128$ при времени облучения 38 ч). Различию в поглощающей способности к кислороду в аморфной и кристаллической пленках соответствует и наиболее быстрый рост относительного содержания карбоксильных групп в аморфном полимере на ранних стадиях облучения (рис. 3). Далее после 70 ч УФ-облучения процесс поглощения кислорода несколько замедляется, что коррелирует с относительно постоянным содержанием карбоксильных групп при временах фотостарения 70–115 ч (рис. 3). После 115 ч УФ-облучения количество кислорода в аморфной пленке резко возрастает, и отношение $I(O_{1s})/I(C_{1s})$ достигает значения 0,270 при времени облучения 145 ч. При этом количество карбоксильных групп в аморфной пленке также резко увеличивается, а относительное содержание метиленовых групп уменьшается до 67%.

Ранее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было исследовано влияние ориентации на фотостарение [6]. Получены количественные соотношения изменения химической структуры поверхности изотропного и ориентированного ПДА. Влияние степени кристалличности исходного полимера на скорость окисления обсуждалось ранее [2]. В частности, для поликаапроламида было показано, что квантовый выход разрывов макромолекул не зависит от степени кристалличности (при изменении ее в пределах от 20 до 40%) [10]. Однако как показывают наши исследования, влияние степени кристалличности ПДА на скорость фотостарения наиболее существенно проявляется в поверхностном слое. Исследование столь тонких слоев (до 100 Å) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии дает возможность получить количественные данные об изменении химической структуры поверхности полимера в процессе старения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цвянкина А. Л., Дубовик И. И., Неверов А. Н., Папков В. С. В кн.: Тез. докл. VI Конф. по старению и стабилизации полимеров. Уфа: Нефтяной ин-т, 1983.
2. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
3. Шляпникова В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
4. Марголин А. Л., Постников Л. М. Успехи химии, 1980, т. 49, № 6, с. 1116.
5. Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпникова В. Я. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 1954.

6. Цванкина А. Л., Неверов А. Н., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 4, с. 298.
 7. Clark D. T., Thomas H. R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 4, p. 791.
 8. Peeling J., Clark D. T. Polymer Degrad. and Stability, 1981, v. 185, № 3, p. 177.
 9. Clark D. T., Dilks A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, N 8, p. 1671.
 10. Вичугинская Е. В., Постников Л. М., Кушнерев М. Я. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 621.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

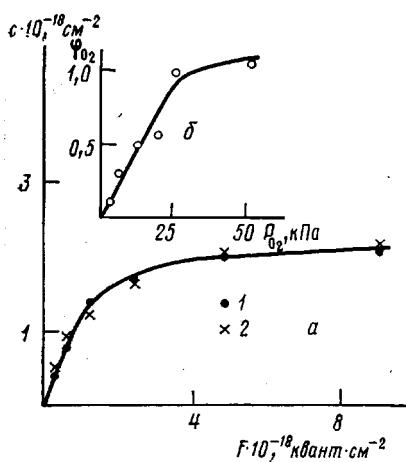
Поступила в редакцию
20.Х.1983

УДК 541(64+14)

О КВАНТОВОМ ВЫХОДЕ ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛА

Кузина С.И., Михайлов А.И.

Величины квантовых выходов Φ_0 , фотоокисления ПС, измеренные по скорости поглощения кислорода, обычно сильно занижены из-за неполного поглощения продуктов фотоокислительной деструкции (H_2O и CO_2) твердыми абсорбентами. Так, при давлении кислорода $P_{O_2}=80$ кПа в работах [1, 2] было получено значение $\Phi_0=10^{-1}-10^{-2}$. Поэтому в работе [3] для более полного удаления продуктов деструкции был применен метод вымешивания их в ловушку, охлаждаемую до 77 К. При этом уже для



Кинетика поглощения кислорода (1) и выделения летучих продуктов H_2O и CO_2 (2) при фотоокислении ПС (а) и зависимость квантового выхода фотоокисления от давления кислорода (б) ($\lambda=253,7$ нм, $I=10^{16}$ квант/ $\text{см}^2\cdot\text{с}$, $P_{\text{O}_2}\approx 50$ кПа, температура вымораживания летучих продуктов 130 К)

дуктов деструкции ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) происходит со скоростью, близкой к скорости поглощения кислорода ($\phi_{\text{ox}} \approx \phi_{\text{газ}} = 1$).

Как показано в работах [3, 4], перекисные макрорадикалы ПС являются фоточувствительными центрами, вследствие этого фотоокисление полимера происходит по так называемому фотоцепному механизму. В отличие от обычного фото- или термоинициированного окисления при фотоцепном процессе кванты света $h\nu$ не только инициируют цепь, но и непосредственно участвуют в каждом акте ее продолжения. При этом воз-

При $P_{O_2}=3-50$ кПа температура ловушки составляла 77–130 К. Расход O_2 и количество выделившихся H_2O и CO_2 измеряли после облучения образца через $\sim 1,5$ ч (время, необходимое для десорбции продуктов окисления из полимерного образца и установления равновесных условий). Малый объем рабочей системы (~ 5 см 3) позволял размещать образец в резонаторе спектрометра ЭПР и параллельно с поглощением кислорода регистрировать свободные радикалы. Подробно методика эксперимента описана в работе [3].

Результаты эксперимента представлены на рисунке. Видно, что при давлениях $P_{O_2} < 25$ кПа квантовый выход Φ_0 , практически линейно растет с увеличением давления, а при $P_{O_2} = 25-50$ кПа достигает значения, примерно равного единице. Накопление газообразных про-