

УДК 541(64+14)

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОГО ПОЛИХРОМАТИЧЕСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Александров А. П., Генкин В. Н., Соколов В. В.

Проведен анализ пространственного распределения продуктов фотодеструкции ПВХ при воздействии интенсивным излучением со спектром, близким к солнечному. Показано, что области фотоокисления и дегидрохлорирования пространственно разнесены: фотоокисление локализовано у поверхности пленки, а продукты дегидрохлорирования (полиены) образуют слой, подлежащий окислению. Исследованы профили распределения продуктов фотоокисления и полиенов. Оценена эффективность процессов фотоокисления и дегидрохлорирования.

Изучение фотодеструкции ПВХ становится все более актуальным в связи с широким применением этого материала. Интерес представляет старение в условиях, близких к естественным, т. е. в атмосфере воздуха и под воздействием излучения со спектром, аналогичным солнечному при умеренных температурах. Принято, что для ПВХ, как и для других полимеров, в этих условиях фотодеструкция определяется радикальными цепными реакциями [1–4]. Специфической особенностью фотостарения ПВХ является то обстоятельство, что его фотодеградация связана с двумя конкурирующими процессами: фотоокислением и ростом полиеновых структур. Большое значение молекулярного поглощения полиенов способствует (даже при малых концентрациях) резкому изменению условий освещенности в объеме образца по мере облучения и, как следствие, образованию сложной пространственной структуры состаренного слоя [5–7].

Реакции радикального фотоокисления приводят в конечном итоге к накоплению кетонных групп [4]; наличие последних в силу малых значений мольного коэффициента поглощения практически не сказывается на условиях освещения в объеме пленок (при толщине 0,1–0,5 мм) даже при концентрациях порядка ~1 моль/л. Отметим, что скорость накопления кетонов с ростом их концентрации убывает [4], в частности в соответствии с реакциями Норриша.

При высоких интенсивностях света в силу диффузионных ограничений окисление полимерных материалов оказывается сосредоточенным вблизи поверхности [4]. Таким образом, можно ожидать, что в условиях интенсивного облучения в пленках ПВХ образуется многослойная структура: на поверхности – слабопоглощающий окисленный слой, затем сильно поглощающий слой с полиенами и, наконец, недеструктированный полимер.

Подобная структура обнаружена в работе [8], где исследовались характеристики промежуточного полиенового слоя, полученного в условиях облучения жесткого ПВХ излучением с длиной волны 254 нм.

В настоящей работе исследуется пространственное распределение продуктов фотодеструкции жесткого ПВХ при облучении светом, со спектром, близким к солнечному. В отличие от работы [8] контролируется не только распределение полиенов, сильно поглощающих в оптическом диапазоне длин волн, но и распределение продуктов фотоокисления.

Эксперименты проводили с пленками толщиной 200 мкм, полученными вальцево-каландрным методом при 453 К из ПВХ марки С-55, стабилизированного стеаратами бария (0,6 вес. ч.) и кадмия (1,4 вес. ч.).

Облучение пленок проводили в атмосфере воздуха. Источником света служила импульсная ксеноновая лампа, работавшая в следующем режиме: длительность световой вспышки 0,3 мс, период между вспышками 1 с. Близость спектрального состава излучения к солнечному на уровне земли достигалась подбором соответствующих фильтров. Средняя интенсивность в полосе 290–400 нм, измеренная ферриоксалатным антинометром, составляла $6 \cdot 10^{16}$ квант/см²·с. Полное время облучения – 1,5 · 10⁵ с.

Состаренные пленки подвергали послойному анализу на содержание продуктов деструкции по методике [9]. Концентрацию полиенов контролировали по спектрам поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Содержание продуктов фотоокисления (карбонильных групп) определяли по ИК-поглощению в области 1735 см⁻¹.

На рис. 1 приведено распределение коэффициента поглощения в пленке на длинах волн 300, 380 и 500 нм по мере удаления от облученной поверхности. Коэффициент поглощения характеризует распределение концентрации полиенов [8]. Как видно из рис. 1, концентрация полиенов максимальна на глубине 20–30 мкм от облученной поверхности. Качественно картина согласуется с результатами, полученными в работе [8]. Полиены образуются не на поверхности, а на некоторой глубине в объеме образца. Количественные характеристики, конечно, несколько иные, поскольку глубина залегания и характеристики полиенового слоя зависят от условий облучения [8].

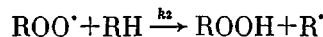
На рис. 2 представлены изменения оптической плотности пленки в области поглощения кетонов и распределение концентрации карбонильных групп. Видно, что продукты окисления сосредоточены в поверхностных слоях, причем вблизи освещаемой (передней) поверхности концентрация продуктов окисления много больше, а толщина слоя много меньше, чем у задней поверхности. В области, содержащей основное количество полиенов (на глубине 20–100 мкм от передней поверхности), кетоны практически отсутствуют.

Остановимся прежде всего на вопросах, связанных с окислением. Будем считать, что в ПВХ этот процесс идет по схеме инициированного фотоокисления, которая является характерной для твердых полимерных материалов [4].

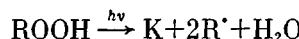
Инициирование



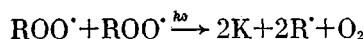
Рост цепи



Вырожденное разветвление



Обрыв цепи



$$(4)$$

Здесь S – инициирующие центры, R[·] – аллильные радикалы, K – кетоны.

Процесс в целом слишком сложен для детального описания, тем более, что «константы», характеризующие те или иные реакции, зависят от структуры полимера [1]. Однако при высоких скоростях инициирования, реализуемых в эксперименте, кинетические цепи оказываются короткими [1]. При этом для концентрации кислорода с можно принять

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k[R]_1 c, \quad (5)$$

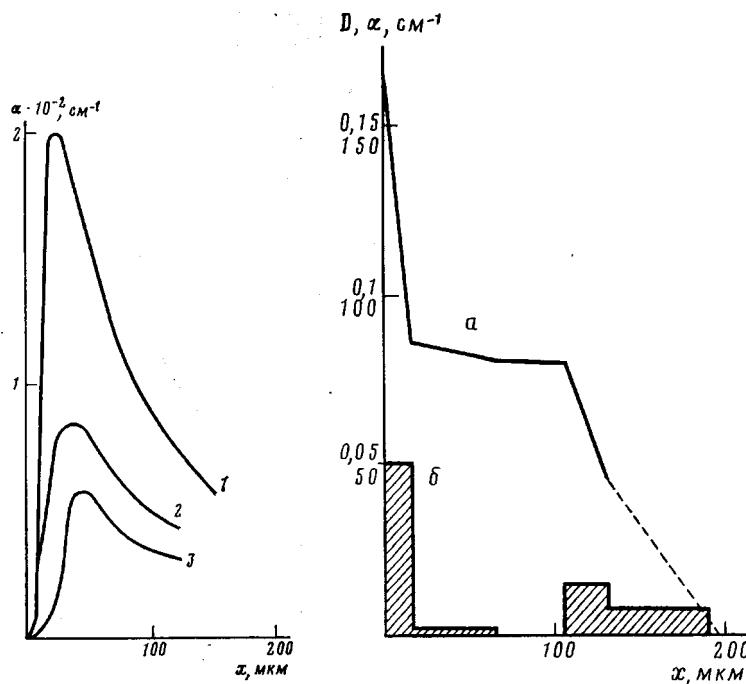


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Пространственное распределение поглощающих продуктов при $\lambda=300$ (1), 380 (2) и 500 нм (3)

Рис. 2. Зависимость оптической плотности пленки ПВХ в области поглощения кетонов от толщины снятого слоя полимера (а) и распределение карбонилсодержащих групп по толщине пленки (б)

где D_c — коэффициент диффузии, R_i — концентрация аллильных радикалов, k_1 — константа скорости окисления аллильных радикалов, x — расстояние от поверхности. Реакция эта контролируется диффузией и, хотя в полимерах k_1 несколько меньше, чем в случае низкомолекулярных моделей, тем не менее она достигает значений $\sim 10^5 - 10^6$ моль⁻¹ с⁻¹ [1].

Что касается аллильных радикалов, то при их описании ограничимся процессами фоторождения и окисления

$$d[R]/dt = \alpha \eta I - k_1 [R]_1 c, \quad (6)$$

где η — квантовый выход фотопроцесса, α — коэффициент поглощения. Вообще говоря, следует принять во внимание еще рождение радикалов во вторичных реакциях и при обрыве, однако при интенсивном инициировании эти процессы несущественны. Высокая скорость окисления приводит к относительно низким значениям концентрации $[R]_1$ по сравнению с концентрацией перекисных радикалов $[R]_2$,

$$\frac{d[R]_2}{dt} = k_1 [R]_1 c - k_0 [R]_2^2, \quad (7)$$

расход которых определяется главным образом обрывом. В полимерах k_0 — брутто-характеристика сложной цепи реакций, значение этой величины для комнатных температур $10^2 - 10^3$ моль⁻¹ с⁻¹ [1], что на три-четыре порядка меньше, чем для модельных соединений в жидкофазных реакциях. В соответствии с имеющимися данными [1], реакции (6) и (7) приводят к расходу от 0,5 до 1,5 молекул кислорода. В конечном итоге образуются две кетонные группы.

Из данных о пространственном распределении кетонов (рис. 2) видно, что на глубине 20–100 мкм от освещенной поверхности их концентрация пренебрежимо мала. Интенсивность облучения и, следовательно, концентрация радикалов в этой области не меньше, чем у задней границы образца. Таким образом, отсутствие продуктов окисления свидетельствует

о пренебрежимо малой концентрации кислорода в этой области. Иными словами, весь кислород, поступающий с поверхности за счет диффузии, расходуется в приповерхностных слоях.

Рассмотрим приповерхностный слой со стороны освещенной поверхности. Глубина проникновения кислорода $x_0 \sim 2 \cdot 10^{-3}$ см (рис. 2); на таких расстояниях изменением интенсивности света можно пренебречь, поскольку поглощение, определяемое кетонными группами, мало.

Будем считать процесс стационарным по концентрации радикалов

$$[R]_1 = \eta\alpha I / k_1 c \quad (8)$$

Решая уравнение (5), можно по значению x_0 определить интенсивность инициирования $\eta\alpha I$. Действительно, подставляя выражение (8) в формулу (5), находим

$$c = c_0 \left(1 - x \sqrt{\frac{\eta\alpha I}{2D}} \right)^2 \quad (9)$$

и соответственно

$$\eta\alpha I = \frac{2D_c c_0}{x_0^2}, \quad (10)$$

где x_0 — координата обращения в нуль концентрации кислорода c . Значения скорости инициирования найдем, принимая для газопроницаемости $D_c c_0 = 5 \cdot 10^{-12}$ см²/с·моль/л.

$$\eta\alpha I \approx 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л·с} \quad (11)$$

Сопоставляя значение (11) с экспериментально измеренными значениями $\alpha \sim 40$ см⁻¹ и интенсивностью 10^{16} квант/см² в спектре действия [4] (290–310 нм), найдем для квантового выхода фотопроцесса образования радикалов $\eta \sim 3 \cdot 10^{-3}$. Знание величины $\eta\alpha I$ позволяет определить содержание кетонов на расстояниях, меньших x_0 , от границы. В оговоренных выше приближениях общее количество кетонов, отнесенное к единице поверхности

$$\int_0^{x_0} [K] dx = 2D_c \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} t = (2\eta\alpha I D_c c_0)^{1/2} t, \quad (12)$$

а концентрация соответственно

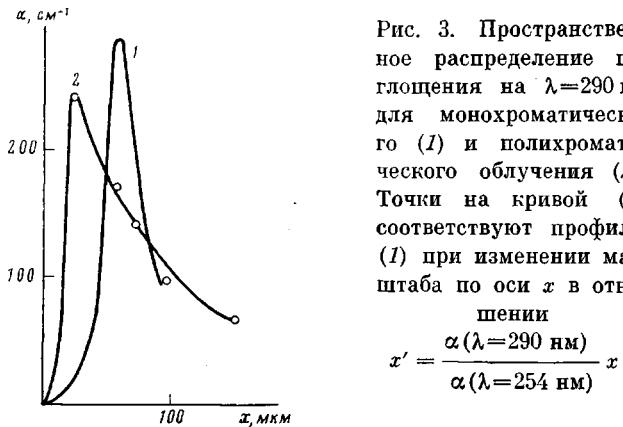
$$[K] = 2\eta\alpha I t \quad (13)$$

При подстановке экспериментальных данных получим для $[K]$ величину порядка нескольких десятых моль/л.

Содержание и концентрацию кетонов можно определить и независимо по оптической плотности. Полагая для мольного коэффициента ослабления кетонов $\epsilon \sim 500$ см⁻¹ л/моль, получим, используя данные по изменению поглощения в диапазоне 1720–1740 см⁻¹ (рис. 2), величину $[K] \sim 0,1$ моль/л.

Таким образом, найденные из независимых измерений по x_0 и оптической плотности значения $[K]$ оказываются одного порядка, что можно считать удовлетворительным, учитывая сложность и многостадийность фотоокисления. Концентрация кетонов вблизи задней поверхности оказывается меньше. Это связано с ослаблением светового потока. Действительно, в прилегающих к поверхности областях, где концентрация кислорода достаточна, накопление продуктов окисления в рассмотренных приближениях (6)–(8) пропорционально скорости образования радикалов. Концентрация образовавшихся продуктов окисления при этом пропорциональна поглощенной дозе излучения в спектре действия. Для ПВХ — это 290–310 нм [3]. Отношение доз облучения в этом спектральном диапазоне (спектре действия) для слоя глубины 100–130 мкм от освещенной поверхности и для слоя 130–200 нм соответствует отношению концентраций кетонов на рис. 2, если принять для коэффициента поглощения значение $\alpha \approx 40$ см⁻¹ (коэффициент поглощения исходного материала на длине волны 290 нм).

Рассмотрим подробнее свойства полиенового слоя. Его ширина (рис. 3) заметно больше, чем ширина соответствующего слоя, полученного в экспериментах [8]. Это связано с различием в глубине проникновения излучения в исходный материал. Для излучения с длиной волны $\lambda=254$ нм ширина слоя составляет 70 мкм [8], тогда как для излучения в диапазоне 290–310 мкм, ответственного за образование радикалов в условиях обсуждаемого эксперимента, — 200 мкм. Отметим, что картина уменьшения концентрации полиенов на глубинах более 30 мкм от облучаемой поверхности находится в соответствии с теорией образования поглощающих профилей [6]. Так, дополнительное поглощение, возникающее в ходе старения, приводит к ограничению размеров состаренной области по сравнению



с характерной глубиной проникновения света в исходный материал (120 вместо 200 мкм в нашем случае). Более того, при переходе к безразмерным координатам αx профили спада концентрации, полученные в работе [8] и в нашей работе, практически совпадают. Это демонстрируют точки на кривой 2 рис. 3, которые определены из соответствующих точек кривой 1 изменением масштаба по оси x : $x' = \frac{\alpha(\lambda=290 \text{ нм})}{\alpha(\lambda=254 \text{ нм})} x$, где $\alpha(\lambda=290 \text{ нм}) \sim 40 \text{ см}^{-1}$, $\alpha(\lambda=254 \text{ нм}) = 140 \text{ см}^{-1}$.

Полученный результат означает, что механизм образования поглощающих продуктов (на $\lambda=290$ –310 нм) при воздействии поли- и монохроматического ультрафиолетового излучения одинаковы. Отметим, что концентрация двойных связей в полиенах соответствует 10^3 моль/л, что дает для квантового выхода этой фотохимической реакции значение 10^{-4} .

Таким образом, в условиях интенсивного облучения светом со спектром, близким к солнечному, в разных слоях ПВХ протекают различные реакции: фотоокисление вблизи поверхности и дегидрохлорирование с образованием полиенов в глубине. Квантовые выходы процессов составляют 10^{-2} – 10^{-3} для окисления и 10^{-4} для дегидрохлорирования.

В целом, фотодеградация — пространственно-неоднородный процесс, особенности которого зависят от условий эксперимента. Эти особенности, в частности рассмотренное выше развитие окисленного и экранирующего полиенового слоя, существенны при светостабилизации и прогнозе стойкости материала в различных условиях эксплуатации.

Авторы благодарны В. И. Беспалову, В. Б. Иванову, В. Я. Шляпинтоху за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль М. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизация полимеров. М.: Наука, 1982, с. 63.
2. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 58.
3. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе поливинилхлорида. М.: Наука, 1982, с. 204.

4. Шляпингох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1982, с. 105.
5. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В. Высокомолек. соед. Б, 1931, с. 23, № 3, с. 224.
6. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 748.
7. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, № 6, с. 1052.
8. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Лебедев В. П., Никитин А. В., Соколов В. В., Стрелкова Л. Д., Федосеева Т. Г. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 80.
9. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Лебедев В. П., Соколов В. В., Стрелкова Л. Д. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 101.

Институт прикладной
физики АН СССР

Поступила в редакцию
21.IX.1983

**SPACE DISTRIBUTION OF PRODUCTS OF PHOTODEGRADATION
OF POLYVINYL CHLORIDE IN CONDITIONS OF INTENSIVE
POLYCHROMATIC IRRADIATION**

ALEKSANDROV A. P., GENKIN V. N., SOKOLOV V. V.

S u m m a r y

The space distribution of products of photodegradation of PVC under the action of intensive irradiation having the spectrum close to the sun one has been analysed. The regions of photooxidation and dehydrochlorination were shown to be removed one from another in the space: photooxidation is localized near the film surface, while the products of dehydrochlorination (polyenes) formed the layer under the oxidized one. The profiles of distribution of products of photooxidation and polyenes were studied. The efficiency of photooxidation and dehydrochlorination processes was evaluated.