

УДК 691.175

Сулейманов А.М. – доктор технических наук, профессор

E-mail: [sulejmanov@kgasu.ru](mailto:sulejmanov@kgasu.ru)

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСТАРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.  
ЧАСТЬ 1. ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ\*****АННОТАЦИЯ**

Проведены экспериментально-теоретические исследования с целью разработки аналитического инструментария для выявления латентных связей между микроструктурными изменениями и макросвойствами полимерных материалов, а также построения корреляционных зависимостей между ними, для прогнозирования их эксплуатационных свойств.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** фотостарение, фотостабилизация, УФ-радиация, ПВХ, ускоренные климатические испытания, прогнозирование эксплуатационных свойств.

Suleymanov A.M. – doctor of technical sciences, professor

Kazan State University of Architecture and Engineering

**RESEARCH OF PHOTOAGING OF POLYVINYLCHLORIDE MATERIALS.  
PART 1. CHANGE OF PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES****ABSTRACT**

Experimentally-theoretical researches for the purpose of working out of analytical toolkit for revealing of latent communications between microstructural changes and macroproperties of the polymeric materials, and also constructions of correlation dependences between them, for forecasting of their operational properties are conducted.

**KEYWORDS:** photoaging, photostabilization, UV-radiation, PVC, accelerated climatic tests, forecasting of operational properties.

В существующих монографиях по фотохимии полимеров [1, 2], в том числе окрашенных [3], сделан обширный обзор по фотодеструкции и фотоокислению полимеров разных классов. В этих работах рассмотрены вопросы фотопревращения полимеров, фотофизические процессы, особенности кинетики химического превращения в полимерных матрицах. Показаны общие принципы светостабилизации, механизм защитного действия различных светостабилизаторов.

Механизм светостабилизации заключается в поглощении УФ-радиации, а именно ее активного участка в отношении данного полимера. За счет этого скорость фотодеструкции или фотоокисления падает в несколько раз или даже на несколько порядков. При этом механизм светостабилизации может быть основан как на физических, так и на химических процессах, а также на совместных. *Физический механизм* действия светостабилизаторов заключается в поглощении УФ-радиации, т.н. экранировании, и «тушении» возбужденного состояния самого полимера или других ингредиентов, присутствующих в композите. *Химический механизм* заключается в ингибировании вторичных (темновых) реакций. В этих реакциях участвуют, например, свободные радикалы, образовавшиеся от воздействия УФ-радиации, продукты превращения полимеров и др.

Светостабилизаторами могут быть различные неорганические пигменты, органические соединения различных структур, содержащие хромофорные группы, металлоорганические соединения, стабильные радикалы и др. Для подбора светостабилизаторов и прогнозирования светостойкости различных полимерных материалов используются различные методы климатических испытаний, как в натурных, так и лабораторных условиях. Тем не менее, даже при ускоренных лабораторных климатических испытаниях затрачивается очень много времени и

\* Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (государственный контракт № П2462 от 19.11.2009 г.)

средств, особенно если отслеживать изменение только макросвойств исследуемого материала, например прочность, относительное удлинение, модуль упругости и т.п. Очевидно, для оперативного прогноза, на ранней стадии климатических испытаний, необходимо совместно анализировать кинетику структурных изменений и макросвойств полимерной системы.

**Задачей** настоящих экспериментально-теоретических исследований является разработка *аналитического инструментария* для выявления латентных связей между структурными изменениями и макросвойствами полимерных материалов, а также построение корреляционных зависимостей между ними с целью прогнозирования эксплуатационных свойств по данным структурных исследований. Для этого очень удобно использовать математические методы многомерного анализа, которые будут применены позднее (во второй части данной работы).

Для экспериментальных исследований были изготовлены образцы ПВХ пленок толщиной  $\delta = 0,1$  мм с тремя типами светостабилизаторов (табл.).

Таблица

№	Наименование составных частей материала	Содержание компонентов, м.ч. на 100 м.ч. ПВХ		
		№ 1	№ 2	№ 3
1	ПВХ С7068М	100	100	100
2	Мел	5,0	5,0	5,0
3	TiO <sub>2</sub>	2,0	2,0	2,0
4	Кемигум	40,0	40,0	40,0
5	Интерстаб	7,0	0,0	0,0
6	ДОФ	60,0	60,0	60,0
7	Стеариновая кислота	0,0	0,5	0,5
8	Стеарат Са	0,0	2,0	0,0
9	Силикат свинца	0,0	4,0	0,0

Изготовленные образцы плёнок старились по разработанной автором методике и установке ускоренного климатического старения [4].

В процессе старения контролировались такие физико-механические показатели старения, как:

- прочность  $\sigma_p$  и относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$ ;
- начальный модуль упругости  $E$ ;
- цвет  $\Delta E$ ;
- блеск  $B_n$ ;
- светопрозрачность  $K_{сп}$ ;
- краевой угол смачивания  $\theta$ .

Эти показатели неразрывно связаны и должны положительно или отрицательно коррелировать между собой в процессе старения. Так, например, изменения механических характеристик должны быть связаны как с поверхностными изменениями в материале (блеск, краевой угол смачивания) в процессе старения, так и со структурными изменениями, которые в некоторой степени может характеризовать коэффициент светопропускания.

На рис. 1-7 представлены изменения физико-механических параметров ПВХ плёнок в процессе их старения.

Кинетика изменения остаточной прочности, представленная на рис. 1, имеет немонотонный характер. В начальный период старения рост прочности связан с несколькими факторами. Во-первых, с ориентационными явлениями в структуре полимера (за этот период образцы удлинились на 50 %). Во-вторых, к росту прочности также приводит удаление пластификатора из пластифицированных ПВХ-плёнок. Затем происходит снижение прочности, что связано с началом деструктивных процессов. Далее в результате структурирования полимера прочность несколько возрастает. На более поздних стадиях старения прочность монотонно падает за счёт накопления повреждённости.

По скорости изменения механических свойств (прочность и начальный модуль упругости) (рис. 1, 2) выбранные рецептуры можно расположить в ряд: № 1 < № 2 < № 3. При этом если у образцов № 2 и № 3 происходит немонотонное изменение прочности, связанное с процессами, описанными выше, то у образца № 1 (содержащего более эффективный светостабилизатор – Интерстаб) эти процессы начинают проявляться на более поздних стадиях.

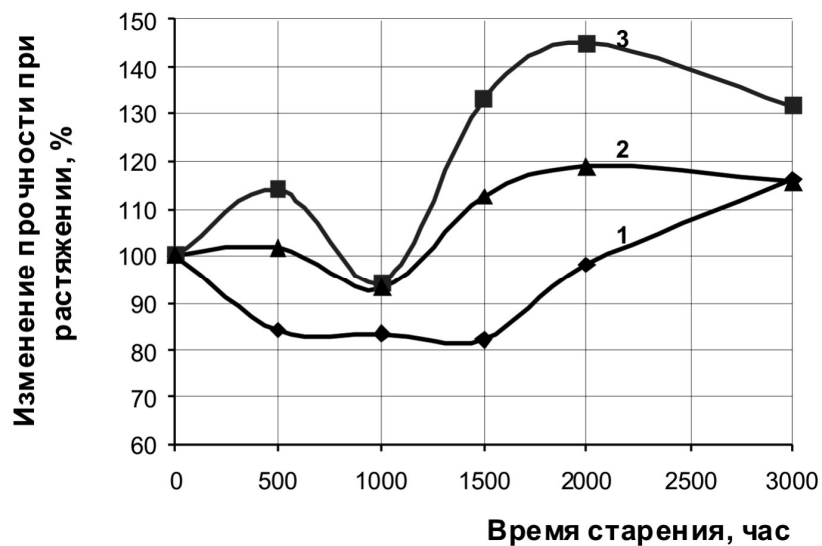


Рис. 1. Изменение прочности при растяжении

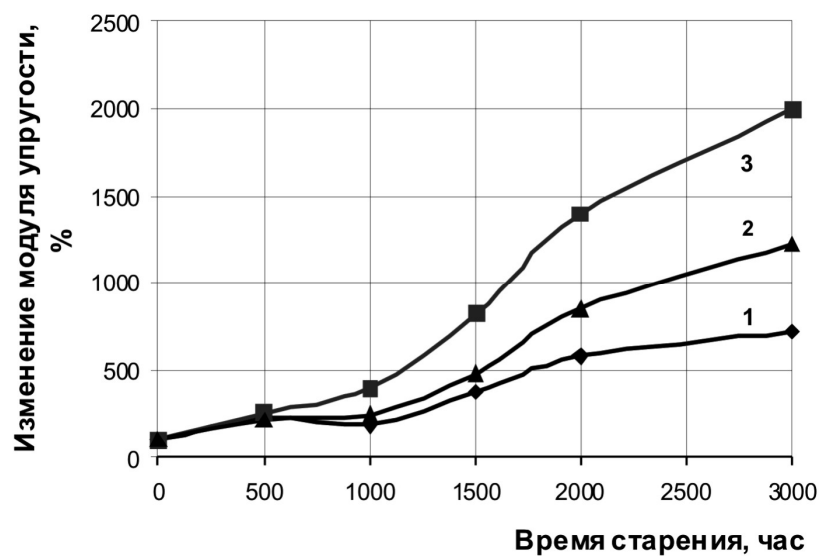


Рис. 2. Изменение модуля упругости при старении

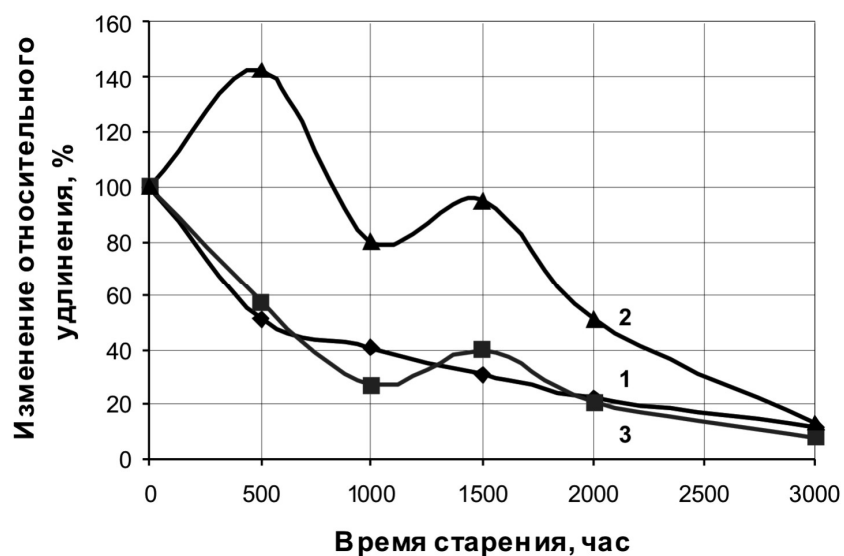


Рис. 3. Изменение относительного удлинения при разрыве

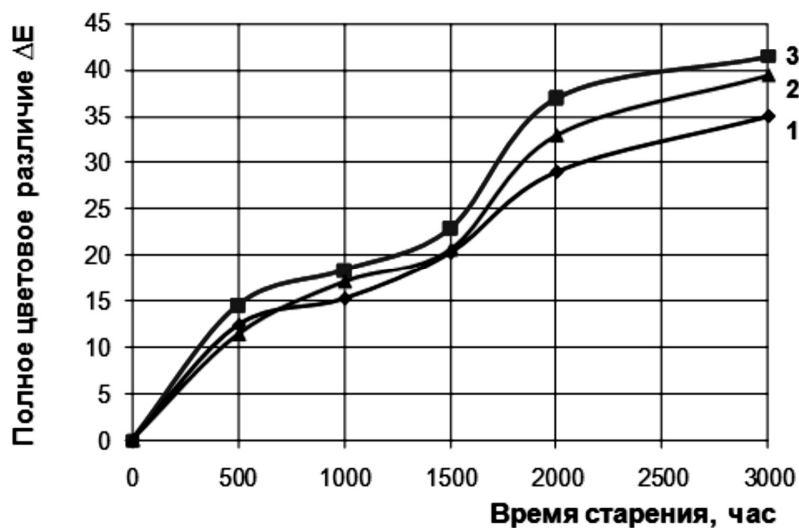


Рис. 4. Изменение цвета

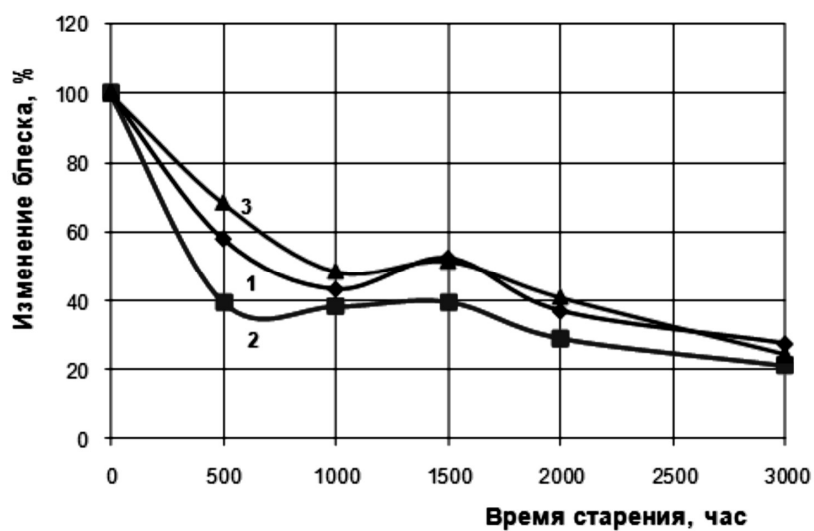


Рис. 5. Изменение блеска

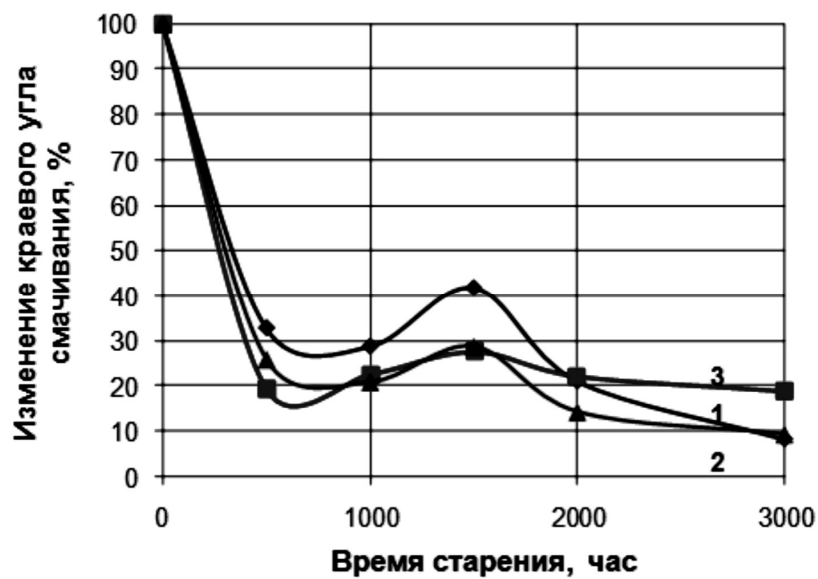


Рис. 6. Изменение краевого угла смачивания

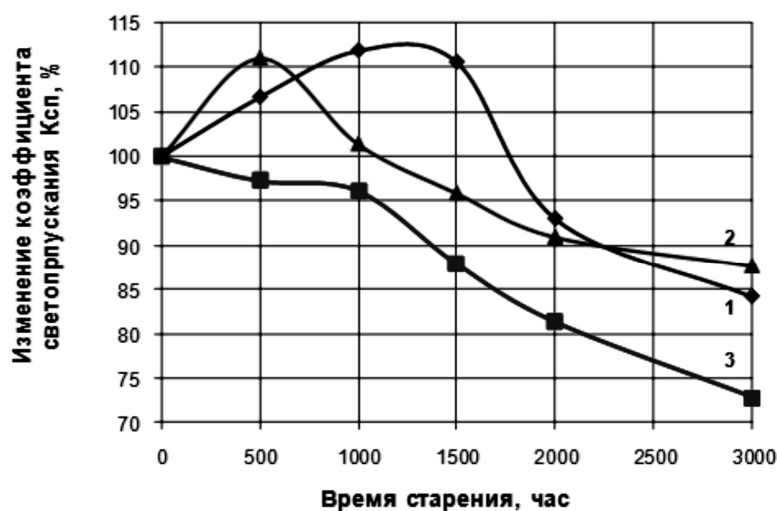


Рис. 7. Изменение коэффициента светопропускания

На рис. 4-7 представлены зависимости изменения физических характеристик (полного цветового различия, блеска, краевого угла смачивания и коэффициента светопропускания) от времени старения ПВХ-плёнок. Изменение цвета образцов ПВХ-материалов в процессе старения обусловлено структурными изменениями (образованием С=С связей, фотоокислительными и др. процессами), которые также обуславливают снижение блеска (рис. 5) и уменьшение коэффициента светопропускания (рис. 7). Снижение краевого угла смачивания (рис. 6) связано с накоплением поверхностных повреждений и положительно коррелирует с изменением блеска и коэффициента светопропускания в процессе старения. Следует отметить, что наличие и вид светостабилизатора на изменение рассмотренных физических характеристик в процессе старения оказывает меньшее влияние, чем на изменение механических свойств.

Таким образом, установлено значительное изменение физико-механических характеристик плёночных ПВХ-материалов в процессе старения в течение 3000 часов и влияние выбранных светостабилизаторов.

Однако, для решения поставленной задачи – разработки аналитического инструментария по прогнозированию эксплуатационных свойств – необходимо получить данные по структурным изменениям полимера в процессе его старения, а также выбрать адекватный решаемой проблеме математический метод. Результаты этих исследований представлены во второй части настоящей работы [5].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. – М.: Мир, 1978. – 676 с.
2. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
3. Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
4. Сулейманов А.М. Установка для моделирования воздействия эксплуатационных факторов на материалы мягких оболочек // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2005, том 71, № 12. – С. 44-46.
5. Сулейманов А.М. Исследование фотостарения поливинилхлоридных материалов. Часть 2. Структурные изменения // Известия КГАСУ, 2011, № 2 (16). – С. 246-250.

#### REFERENCES

1. Renbi B., Rabek J. Fotodestrukcija, photooxidation, photostabilization of polymers /. – M: the World, 1978. – 676 p.
2. Shljapintoh V. Ja. Photochemical metamorphosis and stabilisation of polymers. – M.: Chemistry, 1979. – 344 c.
3. Krichevsky G.E. Photochemical metamorphosis of dyes and light stabilisation of the coloured materials. – M.: Chemistry, 1986. – 248 c.
4. Sulejmanov A.M. Installation for modelling of influence of operational factors on stuffs of soft covers //Factory laboratory. Diagnostics of stuffs, 2005, 71, № 12. – P. 44-46.
5. Suleymanov A.M. Study of Photoaging of PVC materials. Part 2. Structural Changes / Izvestija KGASU, 2011, № 2 (16). – P. 246-250.