

УДК 691.175

**Сулейманов А.М.** – доктор технических наук, профессор

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

**Ягунд Э.М.** – кандидат химических наук, доцент

E-mail: [emj@rambler.ru](mailto:emj@rambler.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСТАРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЧАСТЬ 2. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ\*

### 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, поливинилхлорид (ПВХ), ускоренные климатические испытания, прогнозирование эксплуатационных свойств.

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

**Yagund E.M.** – candidate of chemical sciences, assistant professor

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

## RESEARCH OF PHOTOAGING OF POLYVINYLCHLORIDE MATERIALS PART 2. STRUCTURAL CHANGES

### 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, polyvinylchloride (PVC), accelerated climatic tests, forecasting of operational properties.

Для исследования структурных изменений в плёночных ПВХ-материалах (с различными светостабилизаторами), происходящих в процессе старения, был использован метод ИК-спектроскопии (ИКС).

Для регистрации ИК-спектров готовились образцы рецептур № 1, № 2, № 3 (см. табл. 1 в [1]) на лабораторных вальцах на кафедре технологии строительных материалов, изделий и конструкций КазГАСУ. Образцы представляли собой тонкие пленки толщиной 30-50 мкм. ПВХ плёнки старились по предложенной автором методике на разработанной установке ускоренного климатического старения [2].

Регистрация и обработка ИК-спектров в области  $4000-400\text{ см}^{-1}$  производилась с помощью автоматизированного комплекса «АКРОС», разработанного и смонтированного на базе серийного спектрофотометра SPECORD M-80 фирмы «Карл Цейс» и ПЭВМ типа РС-486-SX на кафедре физики КазГАСУ. Использовались стандартные параметры регистрации: щелевая программа 12, время накопления 5 сек, скорость записи 10 сек. Градуировка прибора проводилась по стандартной полистирольной пленке толщиной 30 мкм. При количественной обработке спектров за полосу «внутреннего стандарта» принимался стабильный изолированный пик на частоте  $2236\text{ см}^{-1}$ .

Изменения, происходящие в ИК-спектрах образцов, по мере увеличения времени старения, можно проследить по рис. 1 (спектры представлены для образца состава № 1, аналогичные спектры получены для образцов составов № 2 и № 3). Как видно из

\* 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.)

представленных спектров, в процессе старения происходит заметное увеличение интенсивности широкой полосы с максимумом около  $3430\text{ см}^{-1}$ , рост полосы  $1730\text{ см}^{-1}$  и уменьшение интенсивности полос  $1640$ ,  $1130$ ,  $1080$ ,  $970\text{ см}^{-1}$ , а также ряда других. Широкая полоса в высокочастотной области  $3000\text{-}4000\text{ см}^{-1}$  отвечает гидроксильным ОН группам, связанным различными видами Н-связи, а пик в области  $1730\text{ см}^{-1}$  – карбонильным группам С=О, входящим в различные функциональные группировки (сложноэфирные, карбоксильные, уретановые и т.д.), которые обычно также бывают ассоциированы водородной связью.

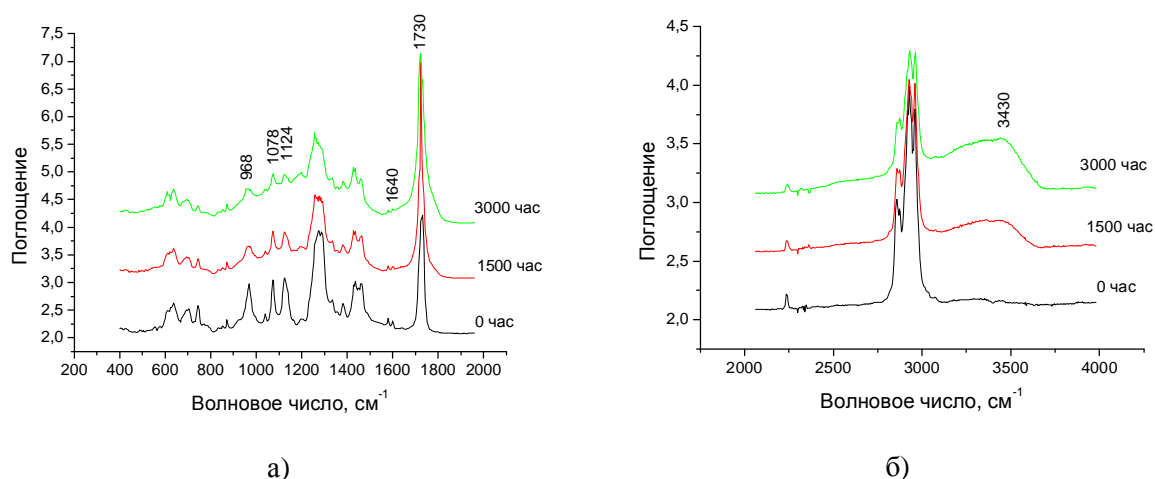


Рис. 1. ИК-спектры состава № 1 в области: а)  $400\text{-}2000\text{ см}^{-1}$ ; б)  $2000\text{-}4000\text{ см}^{-1}$

На рис. 2 (а, б) приведены графики зависимости относительной интенсивности этих полос (площадь соответствующей полосы в спектре, отнесенная к площади полосы «внутреннего стандарта») от времени облучения.

Как видим, для обоих пиков наблюдается быстрый рост интенсивности, что свидетельствует об увеличении содержания этих групп в образцах. При этом одновременный рост интенсивности полос ОН и С=О, возможно, говорит о том, что в процессе фотодеструкции образуются карбоксильные группы СООН, ассоциированные водородной связью. Необходимо отметить, что в интервале времени экспозиции от 0 до 500 ч для всех образцов рост концентрации этих групп быстрый, практически линейный. Во временном интервале от 500 до 1500 ч для образцов № 1 и № 3 наклон графиков уменьшается, приближаясь к горизонтали, а для образца № 2 остается практически линейным. И, наконец, после 1500 ч старения для всех образцов вновь начинается резкое увеличение интенсивности этих полос. Эти результаты, по-видимому, свидетельствуют, что в интервале 500-1500 ч старения для образцов № 1 и № 3 наблюдается некоторая стабилизация химической структуры и, как следствие, стабилизация эксплуатационных свойств (см. рис. 1, 2 и 4-6 в [1]). Образец № 3 наименее устойчив к воздействию атмосферных факторов и его свойства линейно ухудшаются во времени. Отметим также, что в этом образце абсолютное количество ОН и С=О групп максимально, т.к. на рис. 2 в, г) графики, отвечающие третьему образцу, идут выше двух других.

Далее был проведён количественный анализ по основным характеристическим полосам пластификатора ДОФ. Молекула ДОФ, имеющая брутто-формулу  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-(COOC}_8\text{H}_{17})_2$ , имеет в ИК-спектре достаточно много характеристических полос поглощения. Наиболее интенсивна полоса поглощения карбонила на  $1732\text{ см}^{-1}$ , полосы «пульсационных» колебаний бензольного ядра на  $1600$  и  $1580\text{ см}^{-1}$ , также пики  $1430\text{ см}^{-1}$  (деформационное колебание метиленовых групп),  $1124\text{-}1078$  (дублет),  $968\text{ см}^{-1}$ , отвечающие валентному колебанию простой эфирной связи С-О-С [3]. Карбонильная полоса непригодна для анализа, т.к. она накладывается на поглощение карбонильных групп, образующихся при окислении, метиленовая накладывается на поглощение  $\text{CH}_2$ -групп, входящих в полимерную цепь. Наиболее пригодны для анализа пики простой эфирной связи, тем более, что именно связь С-О-С наименее стабильна (имеет минимальную энергию активации при разрыве).

На рис. 2 в приведены графики зависимости относительной интегральной интенсивности дублета  $1124\text{-}1078\text{ см}^{-1}$  (с общей базовой линией) от времени старения. Как видим, для всех

трех образцов в промежутке 0-500 ч наблюдается быстрое линейное уменьшение интенсивности этой полосы, затем в интервале 500-1500 ч выход на плато, которое для образца № 1 сохраняется вплоть до 3000 ч. Для образцов № 2 и № 3 после 1000 ч наблюдается дальнейшее уменьшение содержания пластификатора.

Помимо рассмотренных полос поглощения в исходных спектрах всех изученных образцов присутствует слабая полоса на  $1640\text{ см}^{-1}$ , которая отвечает двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ . При старении ПВХ происходит как образование, так и раскрытие этой связи, приводящее к образованию трехмерной сетки (сшиванию), что, в свою очередь, приводит к увеличению жесткости материала (см. рис. 2 в [1]).

Была изучена зависимость удельного содержания связей  $\text{C}=\text{C}$  от времени старения. График зависимости относительной интегральной интенсивности полосы  $1640\text{ см}^{-1}$  от времени экспозиции приведен на рис. 2 г. Как видим, для образцов № 1 и № 3 сначала наблюдается быстрое уменьшение интенсивности этой полосы, затем в интервале 500-1500 ч – выход на плато, и затем дальнейшее ее уменьшение практически до нуля, что свидетельствует о полном раскрытии аллильных связей. Вполне закономерно, что для образца № 3 (без стабилизатора) содержание  $\text{C}=\text{C}$  связей практически не зависит от времени и даже имеет некоторую тенденцию к росту.

Для анализа существующих связей в исследуемой системе и прогнозирования изменения эксплуатационных свойств ПВХ пленок была разработана многомерная математическая модель. При этом были использованы все экспериментальные данные структурных изменений и физико-механических свойств композита в процессе старения в матричной форме. Построение модели проводилось с использованием пакета программ *Unscrambler*. Для анализа существующих связей в исследуемой системе использовался *Метод Главных Компонент (МГК)*. Все исследованные образцы были представлены в новой системе координат – системе главных компонент, представляющих собой направления максимального изменения в данных.

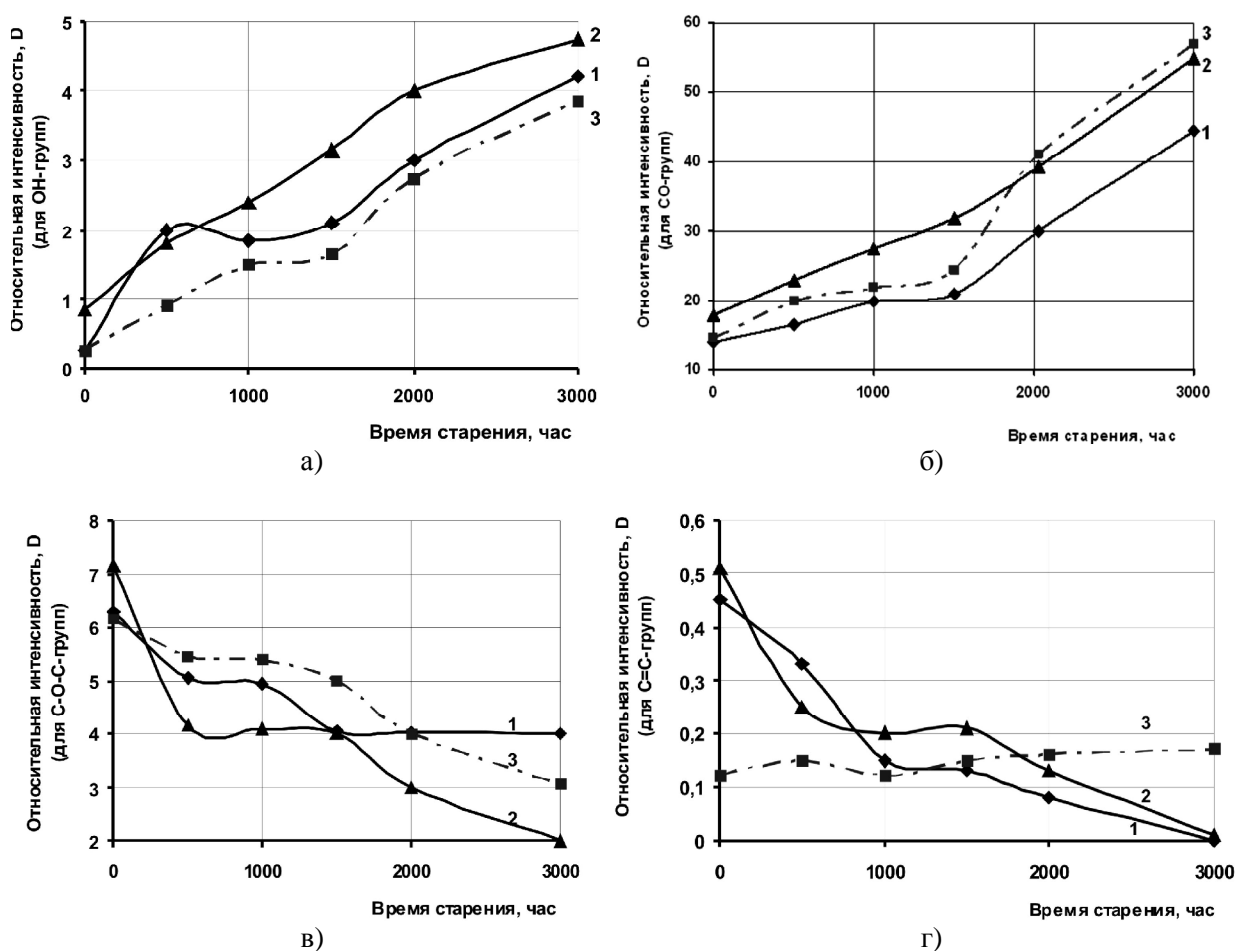


Рис. 2. Графики зависимости относительной интенсивности полос от времени старения:  
а) ОН; б) С-О; в) С-О-С; г) С=С групп

Некоторые результаты многомерного моделирования приведены на рис. 3 – графике нагрузок в осях старших главных компонент (ГК1-ГК2). График нагрузок обычно используется для предварительного выявления существующих в системе связей и взаимовлияния отдельных факторов. Как видно из графика нагрузок, для ряда эксплуатационных и физико-механических характеристик образцов прослеживается корреляция (положительная или отрицательная) с данными, полученными из анализа ИК-спектров этих систем. Например, такие параметры, как прочность при растяжении, модуль упругости, изменение цвета, время старения положительно коррелируют между собой и с концентрацией С=О и О-Н групп, образующихся при окислении систем (левая часть графика). Отрицательная корреляция наблюдается между прочностью, модулем упругости и относительным удлинением, временем старения и содержанием С=С и С-О-С групп, временем старения и некоторыми физическими характеристиками (блеском, коэффициентом светопропускания и краевым углом смачивания).

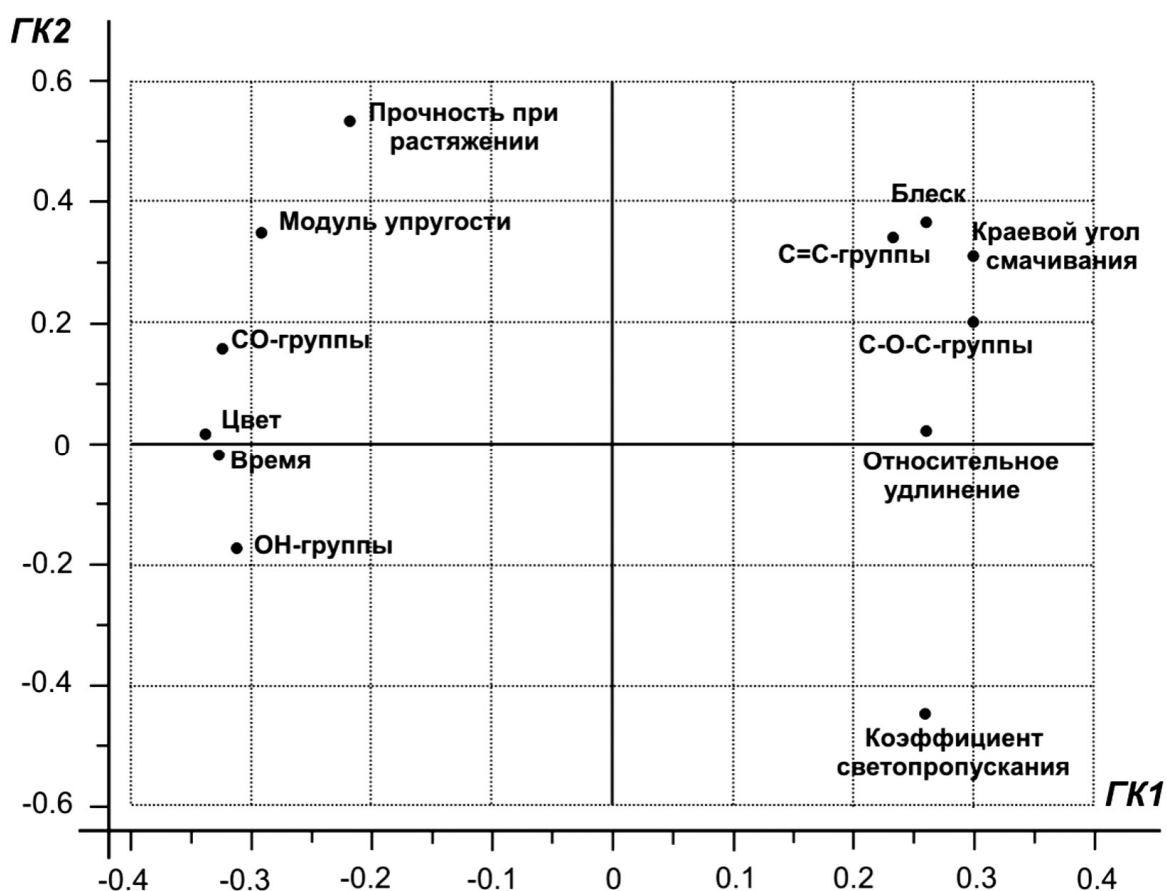


Рис. 3. Графики нагрузок в осях ГК1-ГК2

Таким образом, в процессе старения в течение 3000 часов структурные изменения (рост содержания СО и ОН групп, уменьшения концентрации С-О-С групп, а также образование и раскрытие С=С связей с образованием поперечных сшивок) приводят к некоторому росту прочностных характеристик (прочности при растяжении и модуля упругости) и жёсткости материала, снижению его эластичности (относительного удлинения при разрыве), ухудшению декоративных характеристик (снижаются – коэффициент светопропускания, краевой угол смачивания, блеск, возрастает изменение цвета).

Для прогнозирования эксплуатационных свойств ПВХ материалов по данным структурных изменений использован метод *Проекция на Латентные Структуры (ПЛС)*, а полученные результаты будут изложены в третьей части настоящей работы.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Сулейманов А.М. Исследование фотостарения поливинилхлоридных материалов. Часть 1. Изменения физико-механических свойств // Известия КГАСУ, 2011, № 2. – С. 241-245.
2. Сулейманов А.М. Установка для моделирования воздействия эксплуатационных факторов на материалы мягких оболочек // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2005, том 71, № 12. – С. 44-46.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд. иностр. лит., 1963. – 590 с.

**REFERENCES**

1. Suleymanov A.M. Study of photoaging of PVC materials. Part 1. Changes in the physical-mechanical properties // Izvestija KGASU, 2011, № 11. – P. 241-245.
2. Suleymanov A.M. Setup for simulation of the effect of operational factors on the material soft shells / Factory laboratory. Diagnosis of materials, 2005, tom 71, № 12. – P. 44-46.
3. Bellamy L. Infrared spectra of complex molecules. – M.: Ed. inostr. lit., 1963. – 590 p.