

УДК. 621.319.2.678

**СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИСТИРОЛА В КОМПОЗИЦИИ
С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ
ИНИЦИИРОВАНИИ АТОМАРНЫМ КИСЛОРОДОМ****БАГИРОВ М.А., ОСКОЛОНОВ В.А., МАГЕРРАМОВ А.М.***Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана*

Аннотация: Проанализирован процесс неаддитивного структурирования смесей ПС и ПВХ при воздействии атомарного кислорода (АК) при малом процентном содержании до 1 масс.% одного из них. Установлено, что при первичном иницировании атомарным кислородом структурирование лимитируется изменениями надмолекулярной структуры матрицы. С увеличением доли ПВХ в ПС процесс становится многоканальным, в котором активно участвуют и продукты первичного иницирования с участием галогенсодержащих фракций, водорода и полиеновых последовательностей. Показано, что композиции ПС/ПВХ, обработанные действием АК, могут быть использованы при конструировании селективных мембран.

В настоящее время, с целью изучения эксплуатационных характеристик полимерных материалов, создаются полимер-полимерные смеси, которые подвергаются воздействию различных внешних физико-химических факторов. В разработке новых газоразделительных мембран на основе органических материалов с высокими показателями проницаемости и селективности часто используют низкотемпературную плазму газового разряда или же активные продукты, получаемые с ее помощью, такие, как синглетный атомарный кислород $O(^3p)$ (АК) и озон [1-3]. В мембранной технологии эффективность полученных изделий, кроме того, зависит от продуктов плазмо-окислительной обработки полимеров – H_2 , H_2O , CO , CO_2 [3]. Результаты модифицирования отличаются в зависимости от совместимости и процентного содержания отдельных компонентов смеси и их надмолекулярной структуры (НМС) (степени кристалличности, состояния аморфной фазы, и т.д.) [4].

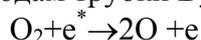
Для смеси ПС + ПВХ при содержании ПВХ 1-1,5 масс.%, на скорость разрушения полистирольной матрицы (ПС) под действием АК влияют продукты взаимодействия разряда с ПВХ [5], в результате чего интенсифицируется образование пористой структуры [4-6]. Причем средний радиус пор со временем обработки АК изменяется нелинейно, уменьшается с 0,41 мкм до 0,01 мкм, при увеличении содержания ПВХ от 0,5 масс.% до 15 масс.%. Вместе с тем, причины и механизм различия скоростей потери массы каждой фазы и влияния продуктов разрушения ПВХ на процесс структурирования до конца не раскрываются. Лишь в работах [3-5] отмечаются, что возможно структурирование ПС идет поэтапно, т.е. иницирование реакций, приводящих к образованию молекул H_2 и CO осуществляется под модифицированным приповерхностным слоем за счет расходования O_2 из газовой фазы, а атомы кислорода $O(^3p)$ контролируют скорость эрозии этого слоя.

Целью настоящей работы является выявление механизмов структурирования ПС матрицы в смеси ПС/ПВХ продуктами разрушения ПВХ компоненты, иницированные действием АК на поверхностный слой смеси под действием низкотемпературного газового разряда в кислороде.

Экспериментальная часть

Смесь ПС/ПВХ получали из раствора (60% бензола и 40% ацетона) при соотношении компонентов от 0,1 до 15 масс% ПВХ, при температуре 350 К с последующим охлаждением. Образцы в виде пленок готовились на целофановой подложке медленным испарением растворителя и последующим отторжением слоя целофана в бидистиллированной воде. АК получали по ранее описанной методике [4] с помощью тлеющего разряда в кислороде, используя трубку Вуда, питаемую переменным током промышленной частоты 50 Гц через повышающий высоковольтный трансформатор и ограничительное сопротивление, при давлении 133 Па. Для сравнительного анализа АК получали и по методике [3] на постоянном токе при давлении 100 Па. Обработка пленок осуществлялась путем помещения образцов в середине разрядной трубки [4,9] в отдельной камере обработки. Структурные изменения в образцах изучались ИК-спектроскопически (UR-20), а потери веса - с помощью дериватографа ОД-102 МОМ. Методом продавливания изобутанола через пленки определяли общую пористость и размер пор. Для нейтрализации вклада электрон-ионных воздействий на процесс структурирования пленок над образцами помещали сетчатый заземленный экран.

В условиях эксперимента выход О происходит по схеме $O_2 \rightarrow 2O$ при столкновении с электроном (константа $K_1 = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$) [8,10] под действием ускоряющего напряжения, приложенного к электродам трубки Вуда



где e^* - электрон с энергией 4,5 эВ.

В реакционной зоне, наряду с атомами О, образуются и O_3 , H_2O , CO_2 , CO и H_2 , причем их образование достигается уже при времени зажигания до 6-10 с. Расчеты по методике [7,12] показали, что концентрация АК в этих продуктах разряда составляет $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ моль}/\text{см}^3$, т.е. 10-20% от общей концентрации всех газообразных продуктов.

Результаты и их обсуждение

Под действием АК толщина пленок убывает, что указывает на эрозию полимера. Скорость эрозии (по потери массы) образцов смеси ПС/ПВХ при воздействии АК зависит от содержания (Ф) ПВХ в композиции (рис.1). Характерным для этих данных является то, что при значениях Ф до 0,2 масс. % наблюдается резкий рост скорости потери массы, а затем на участке 0,3-0,5 масс.% - резкое уменьшение до первоначального значения. При больших концентрациях ПВХ до 15% масс. характерна линейная зависимость $V(\Phi)$ (второй участок на рис.1). Нелинейная зависимость $V(\Phi)$ свидетельствует об участии разных реакций в процессе структурировании ПС матрицы с попеременными преобладающими скоростями.

Для изучения аномального поведения зависимости $V(\Phi)$ на рис.1 для образцов композиций ПС/ПВХ при малом содержании ПВХ (до 1 масс.%) рассмотрим влияние условий воздействия АК при разных режимах зажигания разряда.

В таблице приведены значения средней скорости уменьшения V , толщины различных пленок, а также изменение пористости образцов под действием продуктов разряда (преимущественно действием АК) в кислороде на постоянном и переменном токах и времени обработки $T=10$ мин.

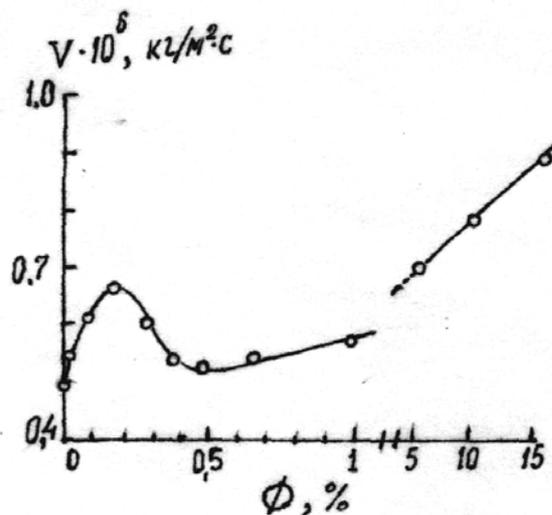


Рис. 1 Изменение скорости потери массы V от концентрации Φ ПВХ в композиции ПС/ПВХ при воздействии АК потоком $3,5 \cdot 10^{16}$ атом/см².

Таблица
Средняя скорость эрозии, уменьшения толщины и пористость образцов пленок ПС, ПВХ и смеси ПС/ПВХ под действием АК

Режим получения активированного кислорода	Скорость эрозии V , 10^{-3} мкм/мин			Пористость, % при $h=30$ мкм	
	ПС	ПВХ	ПС/ПВХ 85:15, масс. %	ПС/ПВХ 99:15, масс. %	ПС/ПВХ 85:15, масс. %
$P=133$ Па $f=50$ Гц $W_{cp}=150$ Вт	19	145	25	25	17
$I=20$ мА, постоянный ток $P=100$ Па, $W_{cp}=200$ Вт	22	140	20	0,066	0,08

Из таблицы следует, что увеличение мощности разряда на 50 Вт влияет на скорость эрозии для индивидуальных полимеров. Минимальное значение V наблюдается при малом содержании ПВХ в смеси. Из таблицы видно, что для композиций не выполняется правил аддитивности по значениям эрозии. При больших содержаниях ПВХ в смеси скорость эрозии аномально возрастает. Наблюдаемая аномалия в области малых содержаний ПВХ может быть связана со структурными особенностями композиций, изменениями кинетики реакций окисления, деструкцией, с участием как различных компонентов разряда, включая УФ-излучение, так и дополнительным участием продуктов реакций разрушения ПВХ в процессах структурирования ПС. Процесс эрозии также зависит от скорости подачи O_2 и скорости отвода других продуктов разряда, а также продуктов взаимодействия плазмы с полимерными образцами [3]. В процессе окисления могут участвовать и растворенные в полимере молекулы O_2 , которые при давлении 100 Па, т.е. в условиях воздействия АК и концентрации кислорода в полимере, может достигнуть до 10^{-3} моль/кг [13,14].

Таким образом, в процессах структурирования композиций ПС/ПВХ действием АК принимает участие и растворенный O_2 в полимере.

Следует отметить, что в области концентраций ПВХ до 0,2 масс. % в смеси ПС/ПВХ наблюдаемый экстремум в зависимости (рис.1) коррелирует с изменениями оптической плотности поглощения при 1600 см^{-1} от содержания ПВХ при воздействии АК потоком $3,5 \cdot 10^{16}$ атом/см². Эта зависимость приведена на рис.2. В то же время в интервале концентраций ПВХ до 0,2 масс. % разрушение ПВХ, прослеживаемое по

полосе поглощения при 690 см^{-1} (C-Cl связи), происходит слабее, чем у индивидуального ПВХ [6].

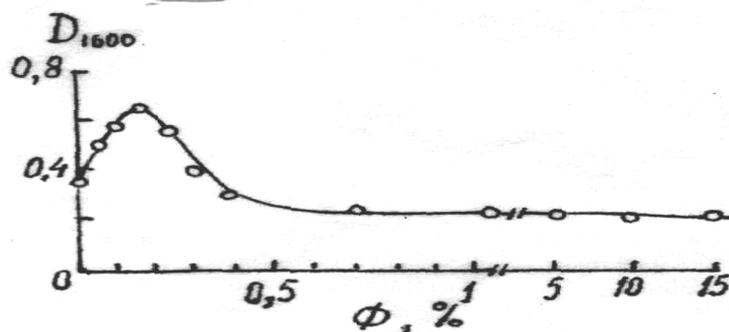
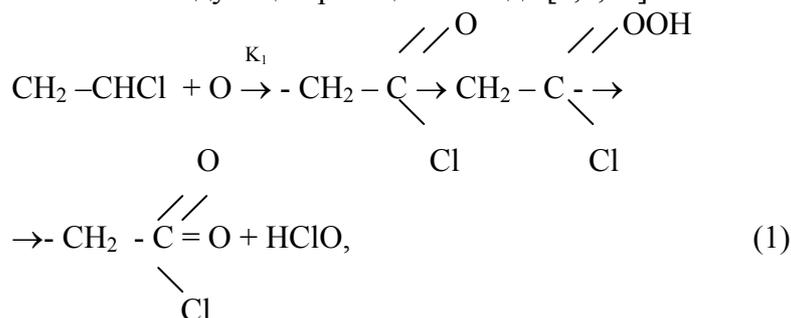


Рис.2. Изменение оптической плотности поглощения при 1600 см^{-1} от содержания ПВХ в композиции ПС/ПВХ при воздействии АК потоком $3,5 \cdot 10^{16} \text{ атом/см}^2$.

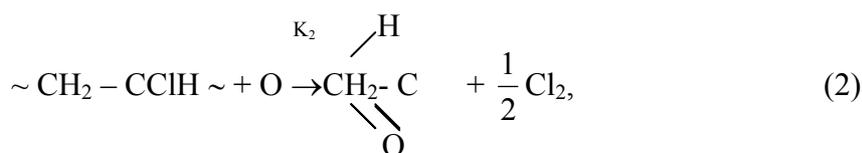
Нелинейная зависимость $V(\Phi)$ у образцов ПС/ПВХ при воздействии АК свидетельствует об участии нескольких реакций в структурировании ПС матрицы с различными скоростями; вначале превалирует выделение водорода и хлора из-за разрыва водородных связей, а затем хлор может вступать в реакцию с парами воды и водородом, выделяющимися при разрушении ПС, и образовывать химически активные новые соединения HCl, HClO. Последние могут вызвать дополнительную деструкцию макромолекул ПС [11].

С увеличением расхода O_2 отмечается повышенный (в начале) выход водорода и окиси углерода (CO), инициированный потоком АК. На дальнейшем этапе в поверхностном слое под действием образованного озона происходит дальнейшее окисление, образование HCl, HClO и полиеновых последовательностей из карбонилаллильных группировок ($-C(O)-(CH_2-CH_2)_n-CCl$) и выход CO_2 и H_2O .

В общем виде разрушение ПВХ в матрице ПС (при инициировании потоком АК (т.е. O) представляется в следующих реакциях в виде [5,6,11].



или



Для ПС матрицы под действием АК реакции структурирования (сшивание, окислительная деструкция) могут протекать по радикально-цепному механизму с

участием свободных радикалов типа $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\dot{\text{C}}\text{H}-$, $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ [15].

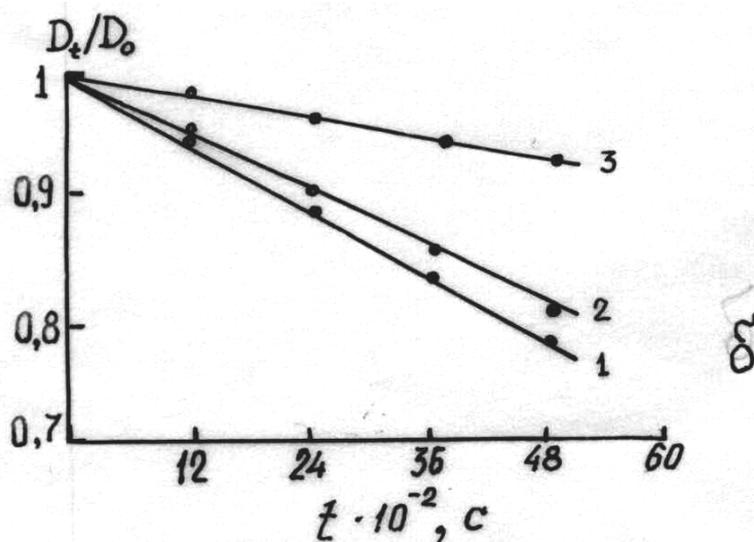
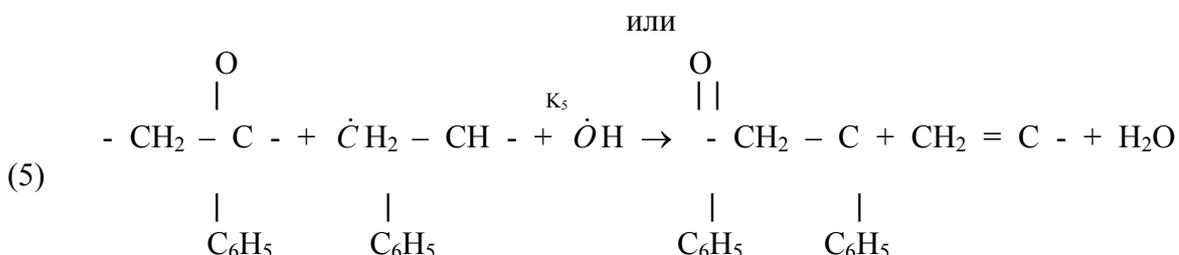
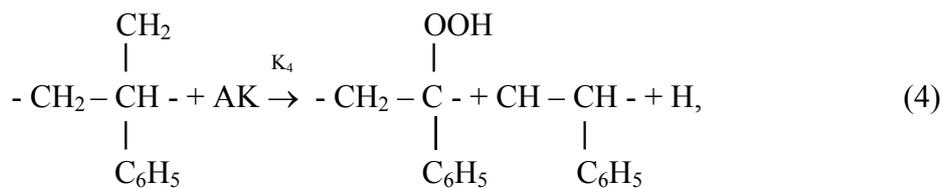


Рис.3 Относительное изменение полос поглощения ПС после действия АК на образцы смеси ПС/ПВХ состава 98,5:1,5 масс.%. 1- 540см^{-1} , 2- 1600см^{-1} , 3 - 1070см^{-1} .

Протекание этих реакций способствует образованию различных карбонильных групп, диальдегидов, гидроксильных групп и т.п. в ПС. Аналогичные реакции отрыва H с последующей деструкцией, с раскрытием бензольных колец в основной цепи с образованием диальдегида происходит и при воздействии электрических разрядов в кислород-содержащей среде[15].



В случае смеси ПС/ПВХ процесс структурирования матрицы, на наш взгляд, обуславливается как реакциями (1)-(5) с соответствующими константами $K_1 \div K_5$, так и окислительно-деструкционными реакциями при участии растворенных молекул O_2 в полимере. Продукты реакций (1)- (3) принимают участие в процессе структурирования по реакциям (4)- (6).

Итак, скорость структурирования ПС в смеси ПС/ПВХ определяется не менее пяти-шести реакциями, а также иницированием УФ-излучений и других возбужденных фрагментов разряда.

Таким образом, в смеси ПС+ПВХ несмешиваемых полимеров с малым процентным содержанием одного из них (при присутствии галогенносодержащих звеньев) эффективно происходит структурирование (перестройка) макромолекул основной матрицы с приобретением свободного объема под действием активированного кислорода, выступающего как инициатор процесса перестройки и формирования карбоалильных радикалов. Аналогичные продукты реакций (1)-(3) наблюдаются и в процессах термодеструкции ПВХ при реакциях сшивания макроцепей по механизму Дильса-Альдера [16], что позволяет предположить схожесть механизмов этих процессов. Как видно из схем реакций (1)-(6), процесс структурирования ПС является многоканальным, участвуют хлорсодержащие фракции, водород, хлор, вода, растворенный кислород, озон, хлорсодержащие полиеновые и карбонилаллильные группировки.

На рис.3 показана зависимость скорости уменьшения оптических плотностей полос поглощения при 1600 см^{-1} от концентрации ПВХ в композиции ПС/ПВХ после действия АК потоком $3,5 \cdot 10^{16}$ атом/см². Согласно [5,6,11], полоса при 1600 см^{-1} характерна для C=C связи в бензольном кольце ПС. Аналогичные зависимости получены и для связей C-Cl (при 690 см^{-1}) и для C-C связей (при 1070 см^{-1}).

С увеличением расхода кислорода отмечается повышенный (в начале) выход водорода и окиси углерода (CO), затем, в связи с перестройкой, инициированной потоком атомарного кислорода, под действием образованного озона, в поверхностном слое происходит дальнейшее окисление, образование HClO и HCl и полиеновых последовательностей из карбонилаллильных группировок и выход CO₂ и H₂O, C(O)-(CH₂=CH₂)_n-CCl.

В реакциях (1)-(6), протекающих с разными константами, выделение роли АК является сложной задачей. В случае со смесями полимеров возникает также необходимость учета роли НМС матрицы. Об этом свидетельствует наличие экстремальной точки в области малых добавок “легирующего” компонента ПВХ в этой смеси, аналогично полученной ранее для смеси полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) [7]. В [7] показано, что при добавлении ПЭНП к ПП формируется более стабильная структура к озонному воздействию.

Следует заметить, что эффекты малых добавок в смесях полимеров в процессах структурирования и в изменениях разных свойств зависят от типа и их количества, условий получения композиций. Со временем действия АК средний радиус пор возрастает (при их средней концентрации $4-5 \cdot 10^{12}\text{ м}^{-2}$) до 0,6 мкм, проходит через максимум, затем снижается до 0,2 мкм.

Эти экстремальные точки (например, рис.2) могут быть обнаружены и при радиационно-химическом модифицировании бинарных смесей [17], или при действии электрического поля и разрядов [5,11,18]. Структурирование композиций из смеси ПС/ПВХ при инициировании действием АК протекает с участием кислорода и продуктов разрушения ПВХ (хлор) вступая в реакцию с парами воды и растворенного водородом, выделяющимися при разрушении ПС и образуют новые соединения (HCl, HClO), которые вызывают дополнительные реакции деструкций раскрытием бензольных колец макромолекул ПС.

Деструкция концевых и боковых звеньев в ПС и ПВХ носят последующими межцепными сшиваниями преимущественный характер, т.е. протекают с меньшими энергиями активации. Эти локальные объемы полимера с повышенным содержанием концевых оборванных связей могут сшиваться (вероятно, по механизму Дильса-Альдера), вступать в реакцию структурирования и с участием образованных полиеновых последовательностей деструктированного ПВХ. Нелинейная зависимость V(Ф) свидетельствует о протекании нескольких процессов в структурировании ПС матрицы с различными скоростями: в начале превалирует выделение водорода из-за

разрыва водородных связей, а также других кислородосодержащих групп при окислительной деструкции.

Таким образом, проведенные исследования процессов структурирования ПС действием АК в смесях ПС/ПВХ при малом содержании ПВХ показали, что не наблюдаются аддитивное воздействие АК и модифицирующее влияние ПВХ на ПС. Анализ имеющихся данных показывает, что в этих смесях процессы порообразования, окислительно-деструкционные явления, протекают многостадийно, в зависимости от доли ПВХ в ПС. В процессах структурирования участвуют, кроме продуктов первичного разрушения ПВХ, и растворенные молекулы O_2 в полимере. Со временем десорбции молекул O_2 на поверхность полимера в разрядной зоне также образуется атомарный кислород, и тем самым, растворенный O_2 участвует в разных плазмохимических реакциях структурирования ПС матрицы.

-
1. *Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Иванов А.Н., Смирнов С.А., Титов А.В.* Кинетические закономерности инициирования процессов окислительной деструкции полиэтилен-терафталата в плазме кислорода. *Химия высоких энергий*, 2001, т.35, № 1, с.42-45.
 2. *Багиров М.А., Осолонов В.А., Волченков Е.С., Малин В.П., Абрамов Р.Х.* Способ травления образцов пленочных полимерных материалов. Авт.св.СССР № 77394 от 01.07.1981 г.
 3. *Титов В.А., Шикова Т.Г., Кувалдина Е.В., Рыбкин В.А.* Кинетические закономерности образования газообразных продуктов при воздействии плазмы кислорода на поверхность пленок полиэтилена, полипропилена, полиэтилен-терафталата и полиамида. *Химия высоких энергий*, 2002, т.36, №5, с.391-394.
 4. *Багиров М.А., Горбунов А.М., Малин В.П., Осолонов В.А.* Способ получения пористой полимерной пленки. Авт.свид. СССР, №938585 от 23.02.1982 г.
 5. *Багиров М.А., Абрамов Р.Х., Малин В.П., Осолонов В.А.* Роль газообразных продуктов, образующихся при электрическом разряде в воздухе в изменении структуры и электрических свойств полистирола. *ВМС*, 1974, XVI Б, №8, с.604.
 6. *Горбунов А.М.* Молекулярные процессы, протекающие в композициях и сополимерах на основе полистирола под действием активированного кислорода. Автореф. канд. дисс. Баку, Аз.Гос.Университет, 1987, 20с.
 7. *Леднева С.А., Попов А.А.* Озонирование как модельная реакция в исследовании морфологии напряженных полимеров и их смесей. *Химическая физика*, 2002, т.21, №6, с.37-51.
 8. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров, 1988 г, М, Наука, 368с.
 9. *Багиров М.А., Осолонов В.А., Волченков Е.Я., Малин В.П., Абрамов Р.Х.* Исследование травления поверхности полимеров активированных кислородом. *Мат.Всесоюзн. симп.по плазмохимии «Плазмохимия –79»*, Москва, Наука, 1979, т.1, с.252-255.
 10. *Кондратьев В.М.* Константы скорости газозависимых реакций. М, Наука, 1970.
 11. *Багиров М.А., Малин В.П.* Электрическое старение полимерных диэлектриков. Азерб.Госуд.издат. Баку, 1987, 208 с.
 12. *Книпович О.М.* Кандидатская диссертация. М. МГУ им.М.В.Ломоносова, 1986
 13. *Магеррамов А.М.* Электротермолюминесценция полимерных диэлектриков. Тез. докл. Всесоюзн. сем. «Биотермо-хемолюминесценция», Суздаль, 1990, с.48.
 14. *Филиппов В.В.* Автореф. дисс. канд. физ.мат. наук. М. ИХФ АН СССР, 1984, 25с.
 15. *Ильченко Н.С., Кириленко В.М.* Полимерные диэлектрики, Киев, Тэхніка, 1977, 160с.
 16. *Янборисов В.М., Минскер К.С.* О сшивании макроцепей при деструкции поливинилхлорида. *Высокомолекул.соед.* 2002, сер.Б, т.44, №5, с.863-867.
 17. *Магеррамов А.М.* Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку, Элм, 2001, 327с.

18. Galikhanov M.F., Ereemeev D.A., Deberdeev R. Ya., Elektret Effect in Compounds of Polystyrene with Aerosol. Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, 2003, v.76, №10, p.1651-1654.

**ATOMAR OKSIQENİN TƏSİRİLƏ POLİVİNİLXLORİD TƏRKİBLİ
POLİSTİROL KOMPOZİSİYASINDA STRUKTUR ƏMƏLƏGƏTİRMƏ**

BAGIROV M.Ə., OSKOLONOV V.A., MƏHƏRRƏMOV A.M.

Komponentlərindən birinin kiçik (1 küt. %-nə qədər) miqdarında PS və PVX qarışıqlarında atomar oksigenin (AO) təsiri zamanı additiv olmayan strukturlaşma prosesi analiz edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, atomar oksigenlə ilkin təsir zamanı strukturlaşma matrisanın üstmolekulyar quruluşunun dəyişmələri ilə məhdudlanır. PS-də PVX-nın payı artdıqca proses çoxkanallı olur və bu prosesdə hallogen tərkibli fraksiyalar, hidrogen və polien ardıcılığı ilə ilkin təsirin məhsulları da aktiv iştirak edir. Göstərilmişdir ki, AO ilə işlənmiş PS/PVX kompozitləri selektiv membranların hazırlanmasında istifadə edilə bilər.

**STRUCTURING OF POLYSTYRENE IN THE COMPOSITION WITH SMALL
COMPONENTS OF THE PVC AT INITIATION BY THE ATOMIC OXYGEN**

BAGIROV M.A., OSKOLONOV B.A., MAGERRAMOV A.M.

At small content (1% weight) of one component in PS and PVX mixtures under action of atomic oxygen (AO) non additive structural processes are investigated. It's established that during fairly action with oxygenic structure is limited with super molecular changes of matrix. With increasing of share of PS in PVX the process has multichannel, at which actively take part the products of initiation with participating of halogen contented fractions, hydrogen and polyen sequences. Its shown, that composites PS/PVX treated with AO can be used at construction of selective membranes.