



**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН
УНИВЕРСИТЕТ**

**ДЕПАРТАМЕНТ ПО ХИМИЧНИ НАУКИ
КАТЕДРА „ФИЗИКОХИМИЯ”**

инж. Емил Емилов Бубев

**ТЕМА
ПОЛУЧАВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЗАЩИТНИ СЛОЕВЕ
СРЕЩУ УВ-ДЕГРАДАЦИЯ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 4.2. Химични науки (Физикохимия)

Научен ръководител: проф. д-р инж. Мария Мачкова

Научно жури:

1. проф. дхн инж. Асен Гиргинов – председател, рецензент
2. доц. д-р Генчо Данев - рецензент
3. проф. д-р инж. Мария Мачкова
4. проф. дхн Александър Милчев
5. доц. д-р Деница Панталеева

София, 2017

Дисертационният труд е написан на 101 страници, съдържа 61 фигури и 8 таблици. Цитирани са 109 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Физикохимия”, състояло се на 29.11.2016 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 24.04.2017 от 14 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

1 Цел и задачи на дисертационната работа

Основна цел на дисертационния труд е получаването на непрекъснати, прозрачни слоеве за защита на полимерни слънчеви елементи и органични багрила срещу вредното въздействие на ултравиолетовата светлина.

Поставената цел се реализира чрез изпълнение на следните задачи:

1. Подбор на полимерна матрица, позволяваща отлагане на прозрачни непрекъснати слоеве с дефинирана дебелина и подходящи повърхностни характеристики като: добра адхезия към субстрата, ниска грапавост, хидрофобност/хидрофилност.
2. Отлагане на непрекъснати слоеве, състоящи се от полимерна матрица и органични УВ-абсорбери.
3. Отлагане на защитни слоеве с оптимални показатели върху полимерна гъвкава подложка или обагрени анодни оксидни филми върху алуминий.
4. Изследване кинетиката на фотодеградация на УВ-защитни слоеве в зависимост от различни фактори.
5. Създаване на модели за фотодеградация в зависимост от експлоатационните условия.
6. Определяне на УВ-защитната способност на слоевете отложени върху порьозни филми на алуминий, обагрени с органично багрило.

2 Въведение

Прозрачни органични слоеве намират широко приложение за УВ-защита срещу фотодеградационно окисление на органични и полимерни вещества- полимерни пигменти, оцветени повърхности и филми, дървесина, фармацевтични и козметични продукти, лакове и други. Такива слоеве обикновено са многокомпонентни системи, съставени от вещество носител/матрица и различни добавки, които абсорбират УВ-светлината [1]. УВ-защитните слоеве предпазват от деградация разположените под тях фоточувствителни материали. При излагането на естествени атмосферни влияния множество органични и полимерни материали претърпяват нежелани промени в цветовете си характеристики. За отстраняването на този проблем в редица случаи е възможно използването на прозрачни органични УВ-защитни слоеве.

Защитните слоеве трябва да пропускат максимално количество видима светлина, като същевременно абсорбират голямо количество УВ-лъчение. Различни полимерни вещества, отложени от разтвори на органични разтворители или от водни дисперсии, се използват като филмообразуватели за получаване на прозрачни защитни слоеве [1]. Използването на водни дисперсии има съществен принос за намаляване на вредните емисии от лесно летливи и пожароопасни въглеродороди и улеснява технологиите по отлагане. Филмообразуващи материали за УВ-защитни слоеве, които позволяват отлагане чрез флексографски и гравюрен печат, са различни акрилати, ацетати, стироли и техни кополимери, поливинилов алкохол и други [2–4]. Полимерните филмообразуватели позволяват използването както на неорганични (метални оксиди- TiO_2 , ZnO , CeO_2), така и на органични УВ-абсорбери (бензотриазоли, бензофенони и други). Органичните УВ-абсорбиращи добавки в прозрачни полимерни слоеве имат значително по-добра приложимост, тъй като не променят цветовете и спектралните свойства на защитния слой [5]. Този вид УВ-абсорбери са способни да разсеят попаднали високоенергийни фотони чрез превръщания във възбудено състояние и чрез последващо излъчване под формата на топлинна енергия. Поради наличието на $\pi \rightarrow \pi^*$ спрегнати връзки те имат абсорбционен максимум λ_{max} между 300 nm и 380 nm, което предопределя УВ-филтриращата им способност. Съществуват множество вещества, които отговарят на тези критерии- производни на бензотриазоли, 1,3,5-триазини, оксанилиди, бензофенони и други [6–8]. Спрегнатите арилкетони, като например производните на бензофенон, имат добра УВ-филтрираща способност благодарение на карбонилната група в структурата им, както и ефективната интеркомбинационна конверсия (ИК) от $n \rightarrow \pi^*$ синглетно към триплетно състояние.

Повечето органични вещества са подложени на деградация при излагането им на слънчева светлина в естествени атмосферни условия поради протичането на фотоокислителни процеси [9]. Стабилността и устойчивостта на УВ-абсорбиращите органични добавки в защитните слоеве има определяща роля за ефективността и продължителността на експлоатация [1]. Чрез изследване на фотодеградационните механизми и на скоростта на осъществяване на процесите може да се определи

стабилността и приложимостта на УВ-защитните слоеве. Протичането на вътрешномолекулен протонен трансфер е в основата на тяхната филтрираща способност. Именно нарушаването на този процес, поради разкъсването на спрегнатите арилкетони води до намалена УВ-защитна ефективност на слоевете [10].

С цел опростяване анализа на деградация на органични УВ-абсорбери в тънки прозрачни слоеве в специализираната литература са възприети следните допускания:

- (i) Фотохимичната деградация на слоевете може да се изследва спрямо промяната в интензитета при дължина на вълната, специфична за абсорбера- λ_{\max} .
- (ii) Продуктите на фотодеградация не предизвикват промяна в спектралните свойства при λ_{\max} [11].
- (iii) Полимерната матрица остава структурно непроменена по време на облъчване. Поливинил ацетатните слоеве отговарят на това допускане, тъй като са прозрачни за светлина с дължина на вълната $\lambda > 250 \text{ nm}$ [12]. Това допускане е изпълнено за фотодеградация в инертна среда, както и за началните периоди на облъчване в кислород съдържаща атмосфера.

За УВ-защитните тънки полимерни слоеве е установен ефект на самозащита, дължащ се на високата им абсорбционна способност. Поради това може да се приеме, че фотодеградационните процеси протичат предимно на повърхността на слоевете. За скоростта на фотодеградация в тънки органични слоеве в литературата е предложен кинетичния модел на „безкрайна абсорбция“- уравнение (2), където dA/dt е скоростта на изменение на абсорбционния интензитет при λ_{\max} , k е скоростната константа на фотодеградация, а трансмисията T е равна на $T = 10^{-A}$.

$$dA/dt = -k \cdot (1 - T) \quad (2)$$

$$\log(10^{A_t} - 1) = -k \cdot t + [A_0 + \log(1 - T_0)]A_0 + \log(1 - T_0) \quad (4)$$

Интегралният израз на кинетичния закон на „безкрайна абсорбция“ може да бъде представен като линейна зависимост на $\log(10^{A_t} - 1)$ от времето на облъчване t - уравнение (4), чиито наклон съответства на скоростната константа k .

За по-слабо абсорбиращи слоеве фотодеградацията на органични УВ-абсорбери може да се опише по кинетичен закон от псевдо-първи порядък [13], чиито интегрален вид е показан в уравнение (5), където A_0 е началния абсорбционен интензитет, A_t - текущата абсорбция, k - скоростната константа и t - продължителността на облъчване. От наклона на графичната зависимост на $\ln(A_0/A_t)$ от времето на фотодеградация може да бъде изчислена скоростната константа за процеса.

$$\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = k \cdot t \quad (5)$$

3 Материали и методи

За отлагането на УВ-защитни слоеве върху гъвката полимерна подложка са използвани филми от етилен тетрафлуороетилен (ETFE) с дебелина 25.4 μm . Изследвани са два полимерни филмообразователя - поливинилацетатна (PVAc) водна

дисперсия и водни разтвори на поливинилов алкохол (PVOH). Използвани са 10 w% водни разтвори на PVOH (Alfa Aesar) с молекулна маса $M_w \sim 72000$ g/mol. Слоевете с PVAc матрица са отложени от водната дисперсия (Розахим-България) с молекулна маса на PVAc $M_w \sim 16000$ g/mol. Използвани са два органични УВ-абсорбера: 4-Hydroxy-2-methoxy-5-(охо-phenylmethyl) benzenesulfonic acid (BP-4) (Sigma-Aldrich) и 4-хидроксибензофенон (4-НВР) (Alfa Aesar).

За отлагането на слоевете е използван лабораторен уред за ръчен флексопечат Spring Loaded Handprinter (Early Manufacturing) с дозиращ валяк от неръждаема стомана (анилокс) с 180 клетки на ред и обем 10.3 BCM (billions of cubic microns). Използвана е максимална концентрация 0.1946 M УВ-абсорбер в разтвори на филмообразувателите, която е подбрана въз основа на разтворимостта на BP-4 във водни дисперсии на PVAc. С цел пълното диспергиране на 4-НВР във водните дисперсии на PVAc е добавен натриев додецил сулфат (SDS) с концентрация 82 mM. За получаване на плътен слой е приложено шесткратно последователно отлагане. Слоевете с PVAc матрица са сушени при стайна температура.

При всички фотодеградационни експерименти е използвана лабораторна установка с Хе-източник на светлина Solar Light 16S-300. Изследваните образци са облъчени с УВ-светлина в спектралния диапазон $280 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ с интензитет $860 \pm 10 \text{ W/m}^2$. Изследвана е кинетиката на фотодеградация на поливинил ацетатни слоеве съдържащи 0.1946 M и 0.0973 M органичен УВ-абсорбер. Слоевете са облъчени с УВ-светлина в инертна, суха и реална атмосфера с цел определяне влиянието на атмосферната влага и кислород. Кинетиката на фотодеградация е изследвана чрез изменението на спектралните свойства на УВ-защитните слоеве в UV-VIS областта.

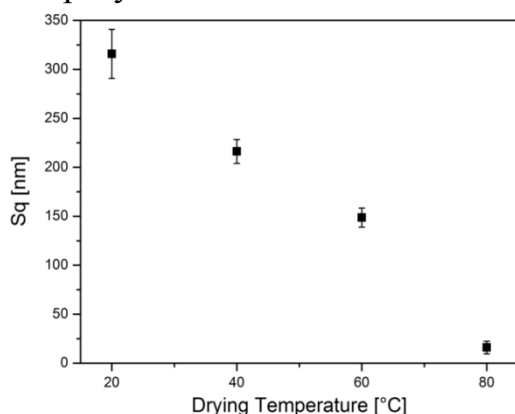
Порьозните анодни филми са получени върху алуминиев субстрат (Al 99.5 %) с площ 8 cm^2 . Образците са обработени предварително чрез последователно термично отвърщане, обезмасляване, просветляване (воден разтвор 20 g/l CrO₃, 35 ml/l H₃PO₄ при 80 °C за 2 min) и изсушаване. Порьозните Al₂O₃ филми са образувани в 15 % воден разтвор на сярна киселина галваностатично (15 mA.cm^{-2}) при постоянна температура (20 °C). Използвана е двуелектродна клетка с платинен противоелектрод. Образуваните оксидни слоеве имат дебелина 20 μm [14], диаметър на порите 20 nm и порьозност $\alpha = 0.15$ [15]. Обагрянето на нанопорьозните анодни е проведено непосредствено след анодирането. Всички филми са обагрени в 5 % воден разтвор на киселото багрило Acid Red 88 (Sodium 4 (2 hydroxy-1-naphthalenylazo)-naphthalenesulfonate) при постоянна температура (60 °C), за 10 min при постоянно разбъркване. Порите на обагрените образци са запечатвани в кипяща дестилирана вода за 20 min. За защита на обагрените анодни слоеве са отложени PVAc слоеве, съдържащи УВ-абсорбер 4-НВР. УВ-абсорбиращите слоеве са отложени чрез флексопечат чрез шесткратно последователно отлагане. Получените оцветени образци са подложени на ускорени фотодеградационни тестове в реална атмосфера ($55 \% \pm 5 \%$ относителна влажност), при 25 °C.

Повърхностната морфология е изследвана чрез атомно-силов микроскоп (AFM) Nanosurf Easyscan 2 в динамичен режим и кантилевър NCL-Nano World (190 kHz; 48 N/m). Ъгълът на омокряне е определен с помощта на оптичен тензиометър Biolin Scientific Attention Theta Light с дестилирана вода при 25 °C. Адхезионната сила между отложените защитни слоеве и субстрата е определена чрез апарат DeFelsko PosiTest AT-A. Дебелината на отложените слоеве е определена с помощта на дебеломер DeFelsko PosiTector 200. Спектралните свойства на слоевете са заснети със спектрофотометър Cary 100 UV-VIS в областта $260 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ и спектрален процеп 1 cm^{-1} . Спектрални свойства в ИЧ спектралната област са снети по отражателен метод (ATR-FTIR) с Bruker Tensor 27 FTIR спектрофотометър в областта $4400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ с резолюция 2 cm^{-1} при 126 сканирания спрямо чист ETFE субстрат. Цветовите характеристики на обагрени анодни образци са изследвани с помощта на тинтометър Lovibond RT100 при 16-кратно сканиране. За определяне на изменението на цветовите характеристики е изследвана промяната на параметрите в CIEL*a* Δb^* -цветовото пространство, както и на цветовата промяна (ΔE_{ab}^*).

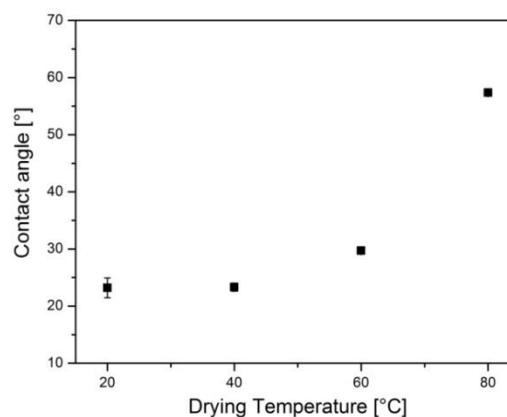
4 Подбор на полимерна матрица

4.1 Слоеве с матрица поливинилов алкохол (PVOH)

Технологията на отлагане и режима на сушене оказват силно влияние върху повърхностните характеристики на слоеве с матрица поливинилов алкохол (PVOH). На Фиг. 7-1 е показана зависимостта на грапавостта на PVOH слоевете от режима на сушене. Установено е значително намаляване на средната грапавост на повърхността с повишаване на температурата на сушене от стайна до 80 °C. Повишаването на температурата на сушене значително ускорява скоростта на изпаряване на водата и повлиява на филмообразуването. Установено е изглаждане на повърхността за слоеве сушени при по-високи температури. В изследвания температурен диапазон полимерната матрица не се повлиява от термо-окислителни процеси, поради което наблюдаваните промени се отдават само на режима на сушене по време на филмообразуване.



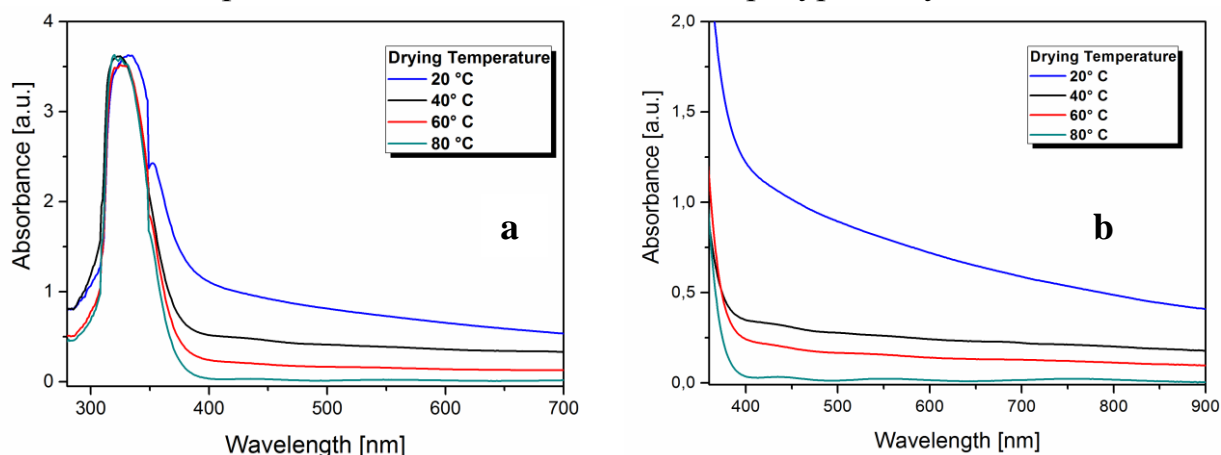
Фиг. 7-1. Грапавост на UV-защитни PVOH слоеве в зависимост от температурата на сушене.



Фиг. 7-3. Ъгъл на омокряне на UV-защитни PVOH слоеве, в зависимост от температурата на сушене.

При филмообразуване на слоеве от PVON полимерните вериги на матрицата претърпяват конформационни размествания. В резултат на тези промени повърхността на слоевете е доминирана предимно от ацетоксилни, а не от хидроксилни групи. Поради това се наблюдава значителна промяна в ъгъла на омокряне. Добавеният UV-абсорбер BP-4 е способен да образува естерни връзки с полимерната матрица, които ограничават възможността за насочване на хидрофилни групи по повърхността на слоевете, при контакта им с вода. На Фиг. 7-3 е показана зависимостта на ъгъла на омокряне от температурата на сушене. Установено е, че слоеве сушени при 80 °C са значително по-хидрофобни от тези, сушени при стайна температура.

На Фиг. 7-4 е показан UV-VIS абсорбционен спектър на PVON слоеве, съдържащи 0.1946 M BP-4, получени при различни режими на сушене. Установен е абсорбционен максимум във UV-областта при 325 nm, който се отдава на добавения UV-абсорбер BP-4. Установена е съществена разлика в спектралните характеристики на слоевете във видимата област 400-700 nm. PVON слоеве, които са сушени при ниски температури абсорбират голяма част от падналата видима светлина. Установената зависимост се отдава на нарушаване на повърхността на слоевете, които са сушени при ниски температури. За получаване на прозрачни UV-защитни PVON слоеве, съдържащи BP-4 е необходима температура на сушене 80 °C.



Фиг. 7-4. Абсорбционен спектър на PVON слоеве, съдържащи 0.1946 M BP-4, сушени при различни температури; (a)- спектрална област 300 nm - 700 nm; (b)- във видимата област- 400 nm до 700 nm.

4.2 Слоеве с PVAc матрица

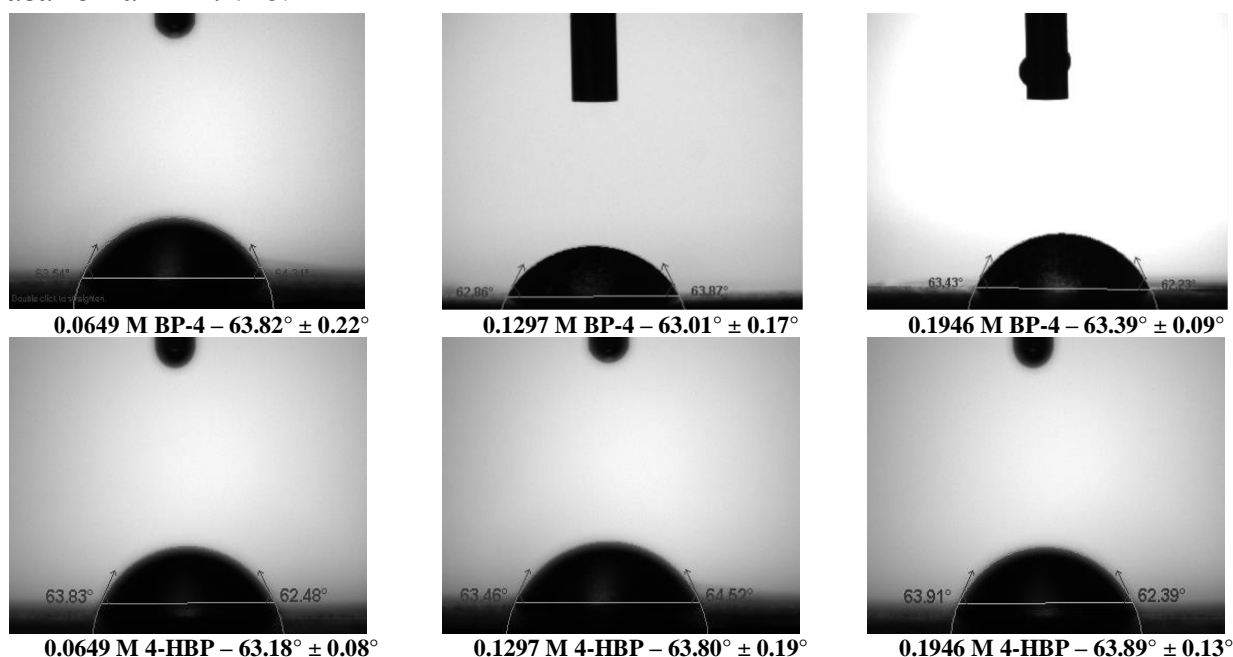
Последователното отлагане от водни дисперсии на поливинил ацетат (PVAc) позволява получаване на непрекъснати прозрачни с желаната дебелина и повърхностни характеристики. Последователните отлагания водят до нарастване на дебелината на слоя, до достигане на пределна дебелина след шестото отлагане- $11.2 \pm 1.0 \mu\text{m}$.

Изследвани са повърхностните характеристики грапавост, ъгъл на омокряне от вода и адхезия към субстрата. В Таблица 7-1 са представени стойности за повърхностната грапавост на UV-защитни PVAc слоеве. Не е установена зависимост на грапавостта от добавения UV-абсорбер.

Таблица 7-1. Грапавост на ETFE субстрат и отложени PVAc слоеве.

	Грапавост – Sq [nm]	σ [nm]
0.1946 M BP-4	261.15	± 33.35
0.1946 M 4-HBP	228.65	± 43.84

Изследвани са ъглите на омокряне от дестилирана вода при различни концентрации на двата органични УВ-абсорбера по отношение на водната PVAc дисперсия- съответно 0.0649 M, 0.1297 M и 0.1946 M. Не е установена значителна промяна в хидрофобността на слоевете след добавяне на УВ-абсорбер, както е показано на Фиг. 7-6.



Фиг. 7-6. Ъгъл на омокряне на PVAc слоеве, съдържащи различни концентрации BP-4 (горен ред) и 4-HBP (долен ред).

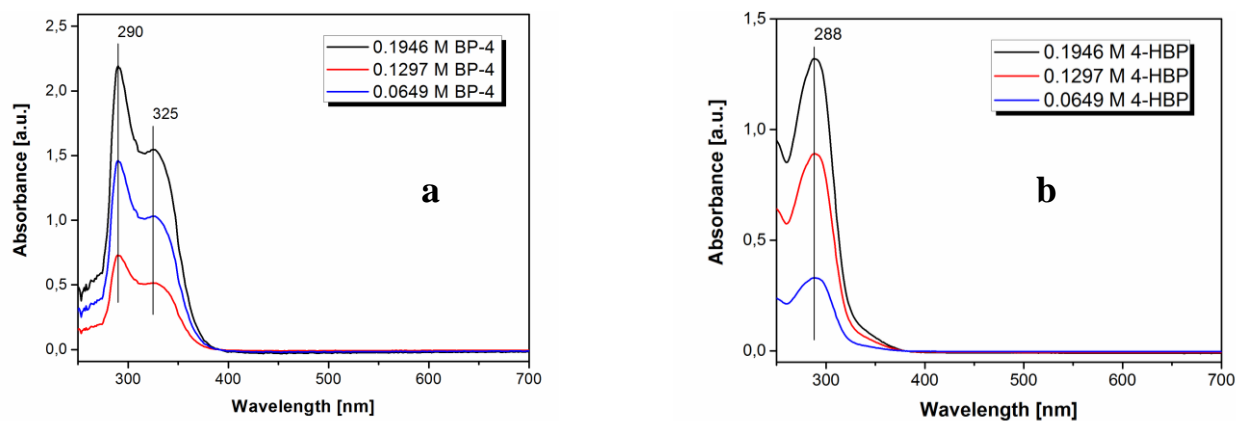
Изследвана е адхезионната сила на прикрепяне към субстрата за слоеве съдържащи УВ-абсорбери с концентрации- от 0,0686 M до 0.1946 M. Резултатите от проведените измервания са представени в Таблица 7-2. Добавянето на BP-4 и 4-HBP в изследвания концентрационен диапазон не води до значителна промяна на адхезията към субстрата. Това показва, че добавянето УВ-абсорберите не намалява механичната здравина на защитни слоеве.

Таблица 7-2. Адхезионна сила на PVAc слоеве, съдържащи различни концентрации BP-4 и 4-HBP.

Концентрация	BP-4		4-HBP	
	Адхезия [MPa]	σ	Адхезия [MPa]	σ
0.0 M	1,94	± 0.12	1.92	± 0.11
0.06486 M	1.95	± 0.10	1.91	± 0.17
0.1297 M	1.88	± 0.15	1.90	± 0.13
0.1946 M	1.93	± 0.10	1.96	± 0.14

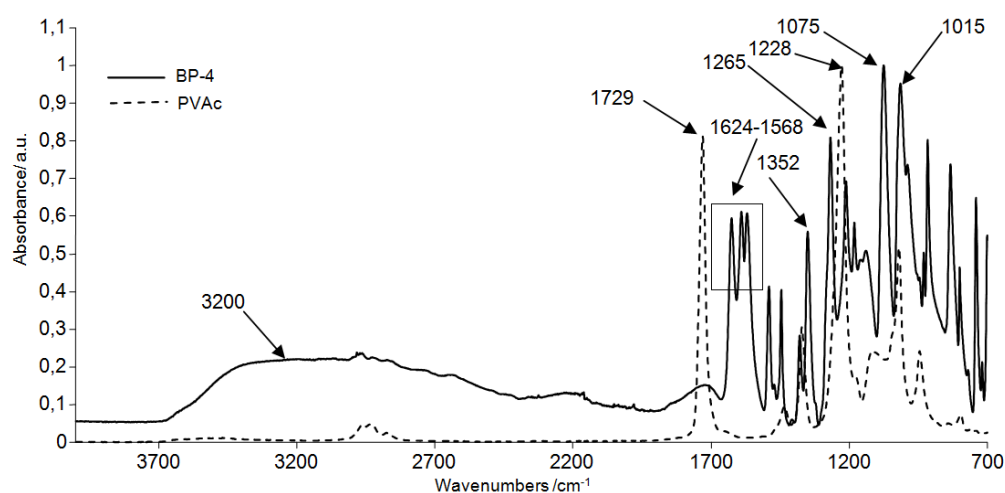
Абсорбционни спектри за слоеве с различни концентрации УВ-абсорбер са показани на Фиг. 7-8 за BP-4 и 4-HBP. Установени са абсорбционни ивици при $\lambda = 290$ nm и $\lambda = 325$ nm за BP-4 и при $\lambda = 288$ nm за 4-HBP. Не е установено

отместване на характеристичните абсорбционни ивици при промяна на концентрацията на добавения УВ-абсорбер, което сочи за липса на взаимодействия между УВ-абсорберите и полимерната матрица. При максималната използвана концентрация- 0.1948 M, е установена силна УВ-абсорбираща способност в UVA-UVB областта и за двата вида слоеве. Липсата на абсорбционни ивици в спектралната област 400 – 700 nm потвърждава, че PVAc слоевете са прозрачни за видимата светлина.



Фиг. 7-8. Концентрационна зависимост на УВ-абсорбционна способност на PVAc слоеве, съдържащи BP-4 (a) и 4-HBP (b).

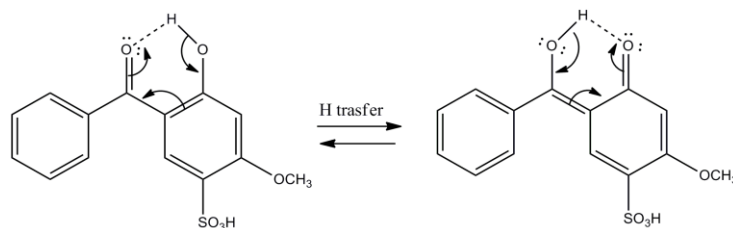
На Фиг. 7-9 са показани абсорбционни спектри в инфрачервената спектрална област за полимерната матрица PVAc и за органичния УВ-абсорбер BP-4. Не се наблюдава припокриване на специфичните абсорбционни ивици за веществата, участващи в състава на УВ-защитните слоеве, съдържащи BP-4. Поливинил ацетатът (PVAc) има силно изразена абсорбционна способност в карбонилната област с пик при 1729 cm^{-1} , поради наличието на естерна група.



Фиг. 7-9. ATR-FTIR отражателни спектри за УВ-абсорбера BP-4 и полимерната матрица PVAc.

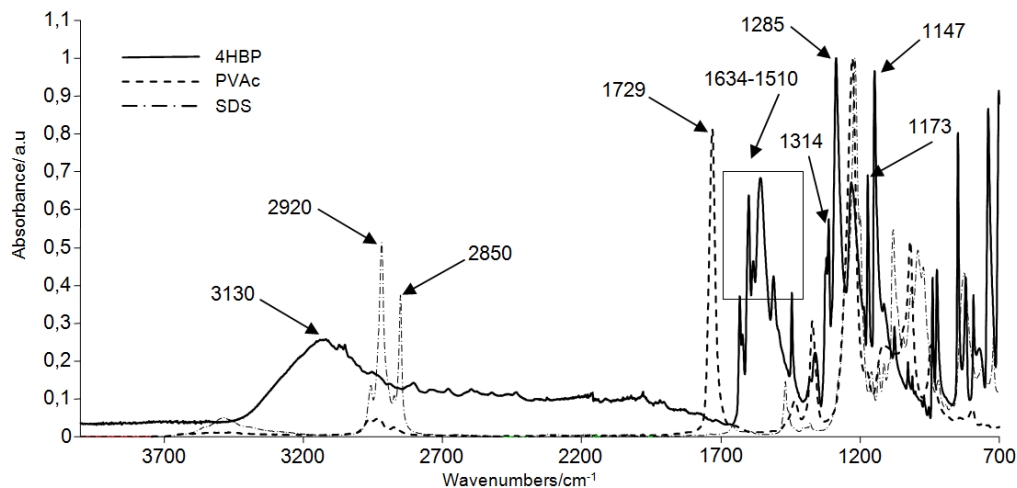
Широката ивица с максимум при 3200 cm^{-1} е характерна за асоциирана -ОН група и се отдава на наличие на вътрешномолекулна водородна връзка. Мултиплетната ивица в областта $1624\text{--}1568\text{ cm}^{-1}$ се дължи на вътрешномолекулната равновесна прототропия между $>\text{C}=\text{O}$ група и -ОН група. В резултат на това карбонилната ивица за BP-4 е с понижено вълново число до 1624 cm^{-1} и се

припокрива с ивиците за скелетните трептения на бензеновото ядро ($\nu_{\text{Ar C=C}}$) при 1605 cm^{-1} и 1568 cm^{-1} . Наличието на два дублета при 1352 и 1265 cm^{-1} ; и 1075 и 1015 cm^{-1} , отговарящи за деформационни трептения за ОН (δ_{OH}) и С-О ($\delta_{\text{C-O}}$), показва съществуването на две различно свързани ОН групи- фенолна и алифатна. Въз основа на проведения структурно-групов анализ за ВР-4 може да се очаква механизъм на прототропна изомерия под действието УВ-светлина, който е показана на Фиг. 7-10.



Фиг. 7-10. Вътрешномолекулна прототропна изомерия за ВР-4.

Абсорбционните спектри за веществата, които участват в състава на слоеве, съдържащи 4-хидроксибензофенон са показани на Фиг. 7-11. Широката ивица при 3130 cm^{-1} се отнася за валентни трептения ($\nu_{\text{O-H}}$) за спрегнати феноли. Широката мултиплетна ивица в областта $1634\text{-}1510 \text{ cm}^{-1}$ е в резултат на: $\pi\text{-}\pi$ спрежение на $>\text{C}=\text{O}$ с бензеновото ядро, където вълновото число на карбонилната група е понижена до 1634 cm^{-1} ; скелетни трептения за бензеновите ядра ($\nu_{\text{Ar C=C}}$), които поглъщат в интервала $1630\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$. Ивицата при 1285 cm^{-1} , се отдава на деформационни трептения (δ_{OH}) за феноли. Наблюдава се и втора ивица при по-високите честоти 1314 cm^{-1} , която е характерна за δ_{OH} на алифатни алкохоли. Подобен дублет за $\delta_{\text{C-O}}$ се наблюдава при 1147 и 1173 cm^{-1} .

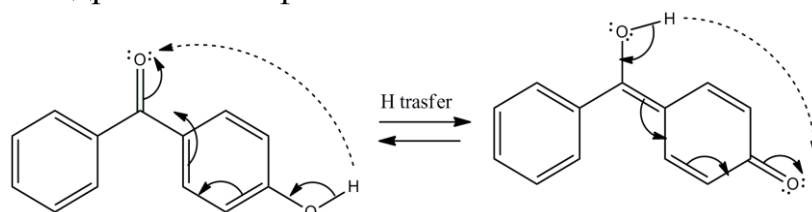


Фиг. 7-11. ATR-FTIR отражателни спектри за веществата, които участват в състава на PVAc слоеве с 4-НВР.

Характеристичната карбонилната ивица за карбонилната естерна група на поливинил ацетата (PVAc) е при 1729 cm^{-1} . Ивиците при 2920 и 2850 cm^{-1} отговарят на валентни симетрични и асиметрични трептения за $-\text{CH}_3$ и $>\text{CH}_2$ групи от спектъра на натриевия додецил сулфонат (SDS). Не е установено припокриване на абсорбционните ивици в карбонилната област 1729 cm^{-1} , което позволява качествено

и количествено определяне на продукти на фотодеградация, които имат абсорбционни ивици в карбонилната област.

Наблюдаваният мултиплет в областта $1634\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ може да се отдаде на близките по стойност силови константи на валентните трептения. Понижението на карбонилната ивица до 1634 cm^{-1} , наличието на сложен мултиплет за $\text{C}=\text{O}$ и $\text{Ar C}=\text{C}$, и появата на дублети при деформационните трептения за $\text{O}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{O}$, дават основание да се направи извод за съществуването на прототропна изомерия в резултат на спрежение и H -трансфер. На Фиг. 7-12 е показана вътрешномолекулната прототропна изомеризация на 4-хидроксибензофенон.

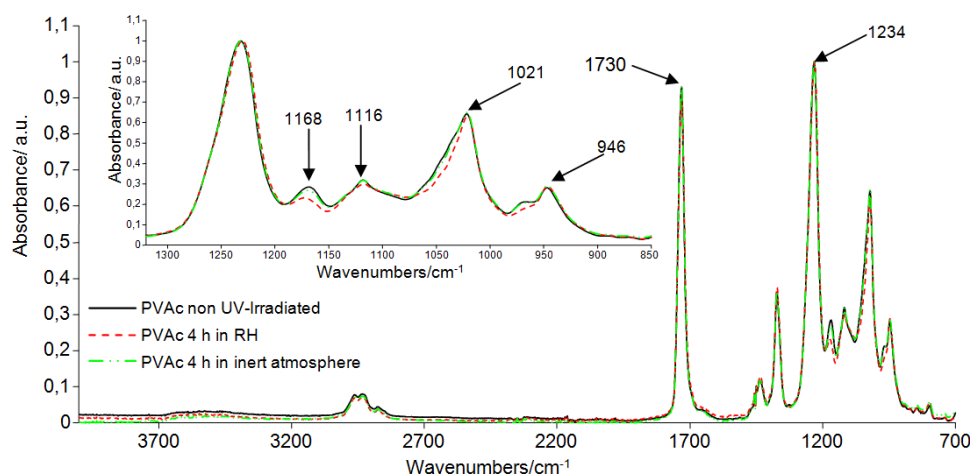


Фиг. 7-12. Прототропна изомерия за 4-хидроксибензофенон (4-НВР).

5 Фотодеградация на УВ-защитни слоеве

5.1 Фотодеградация на поливинил ацетатната матрица

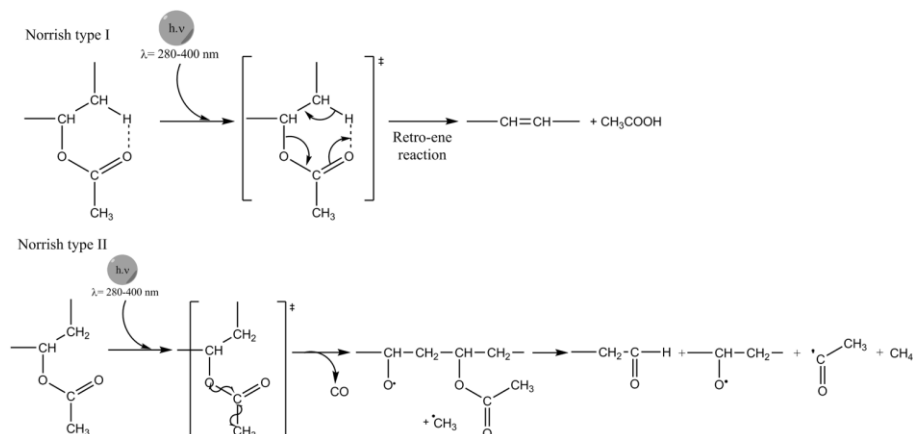
Фотодеградацията на полимерната PVAc матрица е изследвана чрез ускорено фотостареене до 4 часа в реална и инертна атмосфера. Именно в първоначалния период на фотодеградация се установяват най-значителните промени в изследваните слоеве с PVAc матрица. На Фиг. 8-1 са показани ATR-FTIR спектри (нормализирани при 1234 cm^{-1}) на PVAc слоеве, подложени на фотодеградация в инертна и реална атмосфера.



Фиг. 8-1. ATR-FTIR спектри на PVAc слоеве без УВ-абсорбери, подложени на фотодеградация в инертна и реална атмосфера.

Абсорбционните ивици при 946 cm^{-1} се отдават на $\text{C}-\text{H}$ деформационни трептения, а тези при 1021 , 1116 и 1168 cm^{-1} - на $\text{O}-\text{C}$ валентни трептения. Намаленото количество естери или $-\text{CH}_3$ - групи може да се оцени по отношението между ивици, характерични за $-\text{O}-\text{C}/\text{CH}$. Възможно е основните протичащи фотохимични процеси в PVAc полимерната матрица да са: отцепване на естерни

групи, разкъсване на странични вериги и получаване на продукти, съдържащи двойни въглеродни връзки (киселини, кетони, перкиселини и други). Реакциите на Нориш от I и II тип дават добро описание за наблюдаваните фотодеградационни промени в облъчени с УВ-светлина PVAc слоеве (Фиг. 8-2).



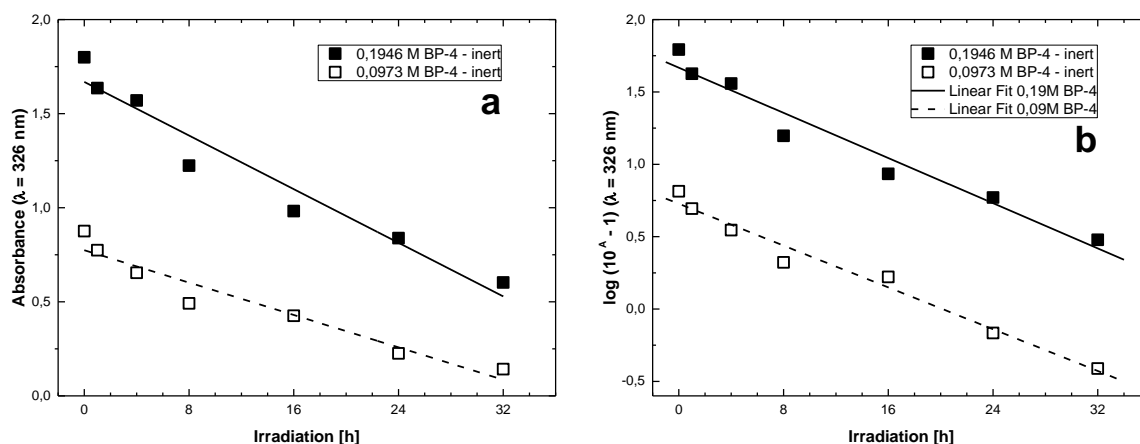
Фиг. 8-2. Предложен механизъм на фотодеградация на поливинил ацетат под въздействието на УВ-светлина.

Основният продукт на реакциите на Нориш от I тип са леснолетливи карбоксилни киселини. Намаленият абсорбционен интензитет на ивиците при 1168 cm^{-1} след 4 часа УВ-облъчване е свързан с процеси на деацетилиране, намаляване на естерните групи. По промяната в ивиците при 1021 и 1116 cm^{-1} може да се съди за получаване на алкохолни групи (образуването на поливинилов алкохол). Реакциите на Нориш II тип протичат като хомолитично отцепване на CO - и $\cdot\text{CH}_3$ - радикали до получаване на алдеhide и CH_4 . Образуваните радикални продукти претърпяват по-нататъшна фрагментация [16]. Установените изменения в спектралните ивици сочат, че наличието на кислород оказва значително влияние върху фотохимичните превръщания в полимерната матрица. Образуваните по тази реакционна схема радикали са способни да взаимодействат с полимерната матрица или с добавените органични УВ-абсорбери. Радикалите спомагат за фото-окислителната деградация на органичните УВ-абсорбери, които се намират във възбудено триплетно състояние.

5.2 Кинетика на фотодеградация

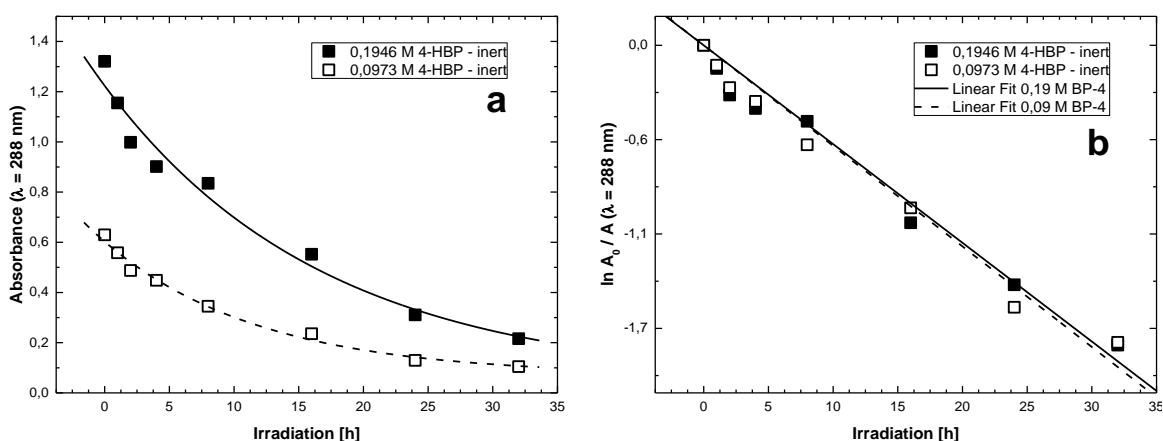
Кинетиката на фотодеградация на УВ-защитни PVAc слоеве е изследвана по изменението на абсорбционния им интензитет в UV-VIS областта. Промяната на УВ-абсорбционната способност за PVAc слоеве съдържащи ВР-4 има линеен характер, както е показано на Фиг. 8-4. Експерименталните данни се описват най-добре от кинетичен закон на „безкрайната абсорбция“ [17]. И за двете изходни концентрации на ВР-4 в началния период се забелязва слабо отклонение от възприетия кинетичен модел- Фиг. 8-4 (b). Това отклонение би могло да се отдаде на нестационарност по време на началните периоди. Основната причина за това е наличието на кислород по повърхността на полимерния слой, който може да спомогне за протичането на фото-окислителни радикални процеси. От наклоните на

моделните прави са изчислени скоростни константи (k), чиито стойности са представени в Таблица 8-1.



Фиг. 8-4. Зависимост на абсорбционната способност на ВР-4 от времето на облъчване (при $\lambda = 326 \text{ nm}$) в PVAc слоеве, при фотодеграцията в инертна среда- (a); експериментални данни представени според уравнение (4)- (b).

При фотодеграцията на PVAc слоеве с 4-НВР в инертна среда е установено нелинейно намаляване на УВ-абсорбционната способност. На Фиг. 8-5 (a) е показана промяната на УВ-абсорбционната способност на слоеве, съдържащи 4-НВР, в зависимост от продължителността на стареене в инертна среда. Кинетиката на фотодеграцията на 4-НВР се описва адекватно от кинетичен закон от псевдо-първи порядък. В първоначалните периоди на фотодеграцията се наблюдават отклонения от кинетичния модел УВ-стареене, сходни с тези за слоеве с ВР-4 (Фиг. 8-5 (b)). Те могат да се отдадат на нестационарност в началните моменти и възможна фото-окислителна деградация поради наличие на адсорбиран по повърхността на слоя кислород.



Фиг. 8-5. Зависимост на абсорбционната способност на 4-НВР от времето на облъчване (при $\lambda = 288 \text{ nm}$) в PVAc слоеве, при фотодеграцията в инертна среда- (a); експериментални данни представени според уравнение (5)- (b).

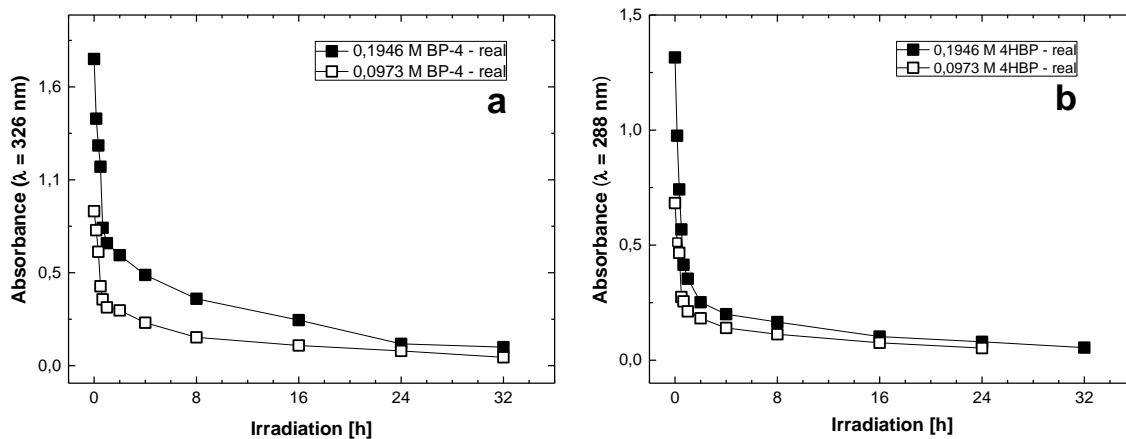
Резултатите за скоростните константи на фотодеграцията (k) в инертна атмосфера са представени в Таблица 8-1. Фотодеграцията на ВР-4 в инертна атмосфера се описва най-добре от възприетия кинетичен закон. Това се потвърждава от липсата на зависимост на скоростните константи от изходната концентрация на

BP-4. Проверена е приложимостта на кинетичен закон от псевдо-първи порядък за описание на фотодеградацията на BP-4 в инертна среда. Изчислените стойности за k при псевдо-първи порядък се различават за използваните изходни концентрации на BP-4. Проверката за съответствие е направена чрез стандартен Т-тест при ниво на значимост 0.05. Кинетичният закон от псевдо-първи порядък описва адекватно фотодеградацията на слоеве съдържащи 4-НВР в инертна среда, което е потвърдено от липсата на концентрационна зависимост на скоростните константи (Таблица 8-1). Установената разлика в порядъка на кинетиката на фотодеградация за 4-НВР може да се отдаде на влиянието на химична структура. Сравнението на стойностите на скоростните константи на фотодеградация показва, че BP-4 е по-стабилен при фотодеградация в инертна среда. Това може да се отдаде на образуването на енергетично по-стабилен шестчленен перициклен пръстен при фотоенолизация под УВ-светлина. При BP-4 фотодеградацията в инертна среда може да се отдаде предимно на фотолитично α -разкъсване при карбонилната група.

Таблица 8-1. Изчислени скоростни константи за фотодеградацията в инертна атмосфера на УВ-абсорбиращи слоеве.

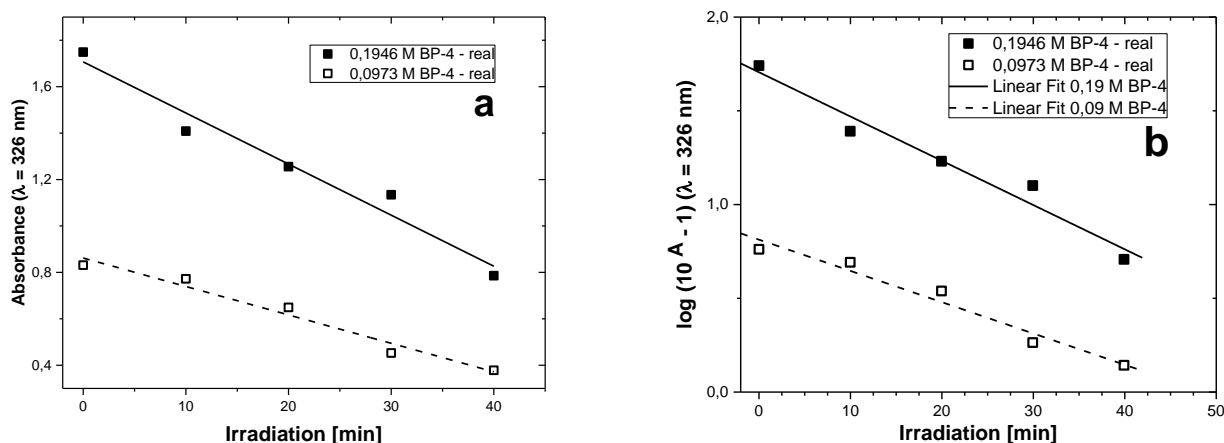
	Кинетичен закон	Изходна концентрация	Скоростна константа(k)	R^2
BP-4	Нулев	0.1946 M	0.0390 ± 0.0036	0.95
		0.0973 M	0.0361 ± 0.0025	0.97
4-НВР	Псевдо-първи	0.1946 M	0.0597 ± 0.0025	0.97
		0.0973 M	0.0608 ± 0.0025	0.98

Съставът на контактната атмосфера оказва съществено влияние върху фотодеградационните процеси при излагане на УВ-светлина на тънките полимерни слоеве. Фотостареенето при наличие на кислород води до паралелното протичане на по-сложни фотохимични превръщания с участието на хидропероксиди и други реакционоспособни радикали. Образуваните хидропероксиди могат да се разкъсат лесно термично или фотолитично и водят до получаване на силно реакционно способни свободни радикали. На Фиг. 8-11 е показана промяната в УВ-абсорбционния интензитет на PVAc слоеве, които са подложени на фотодеградация в реална атмосфера (въздух, 55 % RH). Вследствие на протичащите фотодеградационни процеси УВ-абсорбционната способност на PVAc слоевете намалява в хода на ускореното стареене. Забелязва се силно понижение на УВ-абсорбционния интензитет през първия час на фотодеградация. Различават се два периода на фотодеградация. През първия период- от 0 h до 1 h, фотодеградацията протича линейно. В последващия втори период- след 1 h ускорено стареене, хода на фотодеградация е нелинеен. Проведен е кинетичен анализ за двата периода на фотодеградацията на PVAc слоеве, съдържащи спрегнатите арилкетони BP-4 и 4-НВР.



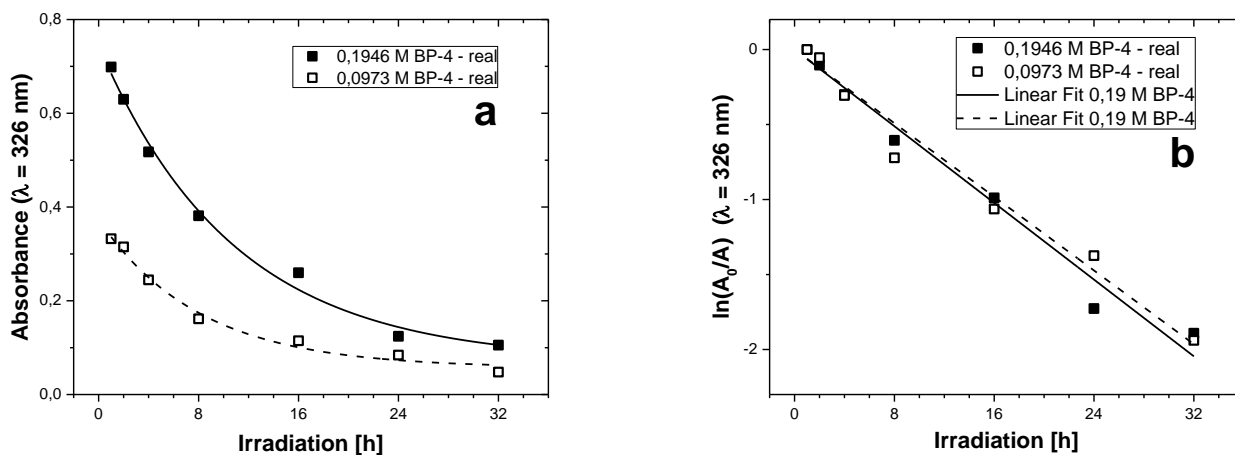
Фиг. 8-11. UV-абсорбционна способност на PVAc слоеве, подложени на фотодеграцията в реална атмосфера; съдържащи BP-4- (a) и 4-HBP –(b).

На Фиг. 8-12 са представени експерименталните UV-VIS спектрални данни за първия период на фотодеграцията в реална атмосфера на PVAc слоеве, съдържащи BP-4. Експерименталните данни за първия период на фотодеграцията са линеаризирани спрямо възприетия кинетичен закон- Фиг. 8-12 (b). От наклона на правите са определени скоростните константи ($k_{\text{I period}}$) за първия период на фотодеграцията в реална атмосфера (Таблица 8-3).



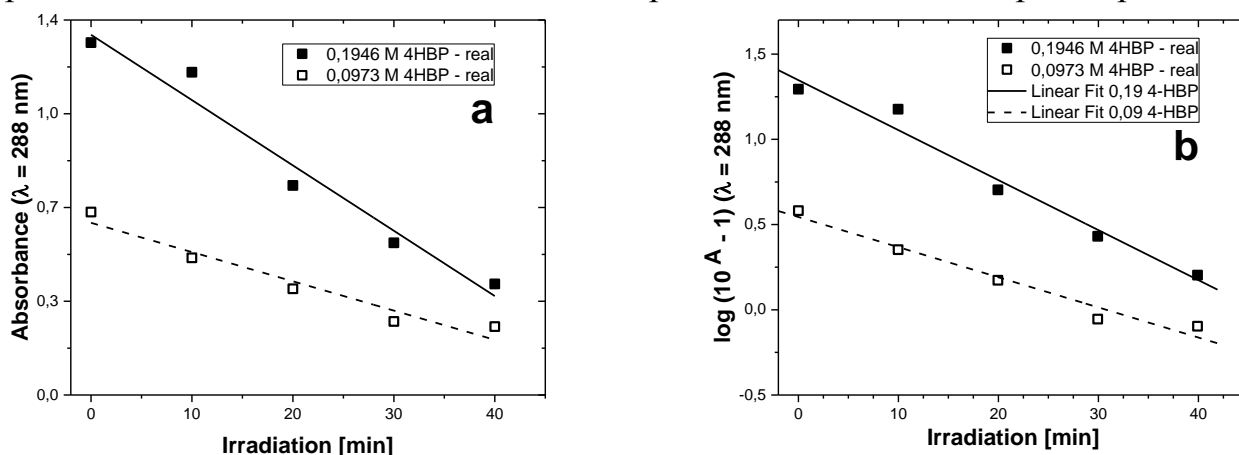
Фиг. 8-12. Фотодеграцията в реална атмосфера на PVAc слоеве, съдържащи BP-4, в началния период на облъчване – (a); Линеаризация на експерименталните данни по уравнение (4) - (b).

Установената промяна в хода на фотодеграцията след първия период може да се отдаде на по-ниската абсорбционна способност на слоевете, както и на промяна на механизма на протичащите процеси. Съществено влияние оказва присъствието на радикални продукти на фотодеграцията. От гледна точка на кинетиката на фотодеграцията се наблюдава промяна на порядъка на реакцията. На Фиг. 8-13 са представени експерименталните данни за фотодеграцията на BP-4 в реална атмосфера и линеаризацията им в координати спрямо кинетичен закон от псевдо-първи порядък. Този кинетичен модел дава най-добро описание на експерименталните данни. От наклона на получените линейни зависимости са определени скоростните константи през втория период на фотодеграцията ($k_{\text{II period}}$)-Таблица 8-3.



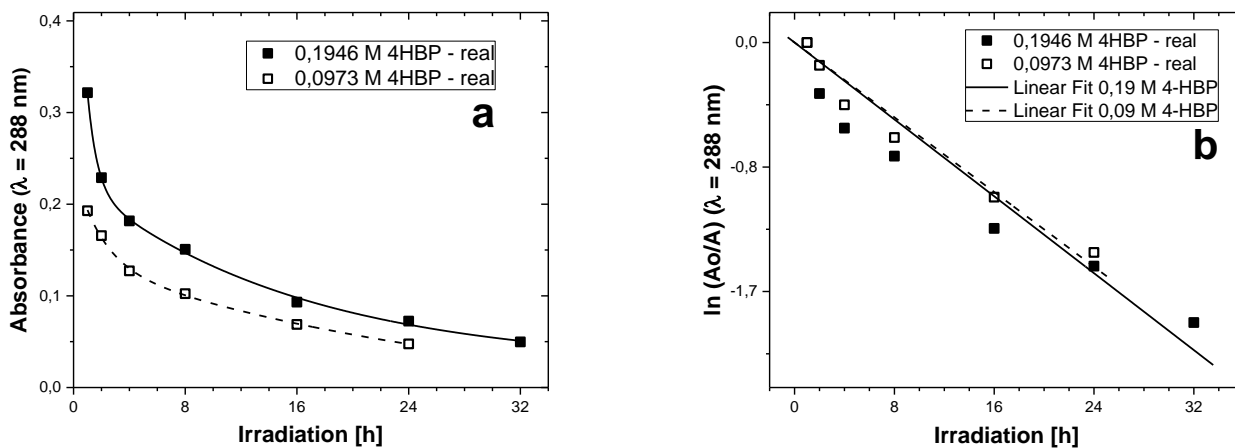
Фиг. 8-13. Фотодеграцията в реална атмосфера на PVAc слоеве, съдържащи BP-4, през втория период на облъчване (1 h до 32 h) – (a); Линеаризация на експерименталните данни по уравнение (5) - (b).

Експерименталните данни за PVAc слоеве, съдържащи 4-НВР и подложени на фотодеграцията в реална атмосфера, са обработени по аналогичен начин. Фотодеграцията е разгледана като двустадийен процес с линеен първи (от 0 h до 1 h) и нелинеен втори период на фотодеграцията (от 1 h до 32 h на ускорено фотостареене). Данните от кинетичния анализ за фотодеграцията за двата периода са представени съответно на Фиг. 8-14 за първия и Фиг. 8-15 за втория период.



Фиг. 8-14. Фотодеграцията в реална атмосфера на PVAc слоеве, съдържащи 4-НВР, в началния период на облъчване – (a); Линеаризация на експерименталните данни по уравнение (4) - (b).

Проверена е приложимостта на възприетия кинетичен закон за описание на фотодеграцията през първия линеен период. Снетите данни и линеаризацията им спрямо уравнение (4) за слоеве, съдържащи 4-НВР, са показани на Фиг. 8-14. Линеаризацията води до получаване на прави, които отговарят добре на експерименталните данни- Фиг. 8-14 (b). От наклона на получените прави са изчислени скоростните константи ($k_{I\text{period}}$) за фотодеграцията на PVAc слоеве, съдържащи различни изходни концентрации 4-НВР. Стойностите на скоростните константи са показани в Таблица 8-3.



Фиг. 8-15. Фотодеграцията в реална атмосфера на PVAc слоеве, съдържащи 4-НВР, през втория период на облъчване (1 h до 32 h) – (a); Линеаризация на експерименталните данни по уравнение (5) – (b).

На Фиг. 8-15 са представени данни за отчетения абсорбционен интензитет през втория период на фотодеграцията – (a) и линеаризацията им спрямо кинетичен закон от псевдо-първи порядък – (b). За двете изходни концентрации на УВ-абсорбера се забелязват отклонения на експерименталните данни от кинетичния закон от псевдо-първи порядък – Фиг. 8-15 (b). Тези отклонения от кинетичния закон се отдават на възможни взаимодействия на 4-НВР със силно реакционноспособни радикали, които присъстват в полимерната матрица при ускореното стареене в реална атмосфера. Въпреки това, кинетичния модел дава добро, опростено описание на фотодеграцията на PVAc слоеве, съдържащи органичен УВ-абсорбер.

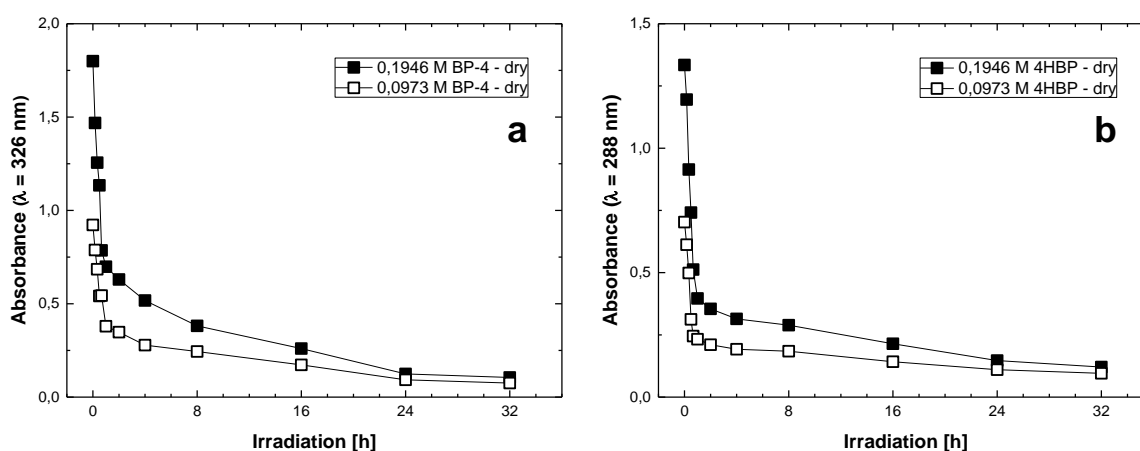
Таблица 8-3. Кинетични параметри за фотодеграцията на УВ-абсорбиращи PVAc слоеве, подложени на ускорена фотодеграцията в реална атмосфера.

	BP-4				4-НВР			
	0.1946 M	R ²	0.0973 M	R ²	0.1946 M	R ²	0.0973 M	R ²
k_{I period} [ΔA ⁻¹ ·h ⁻¹]	1.413 ± 0.158	0.95	0.999 ± 0.113	0.95	1.756 ± 0.167	0.96	1.058 ± 0.115	0.95
k_{II period} [h ⁻¹]	0.0631 ± 0.003	0.99	0.0597 ± 0.003	0.99	0.0541 ± 0.006	0.96	0.058 ± 0.004	0.98

В Таблица 8-3 са показани изчислените стойности за скоростните константи (k), стандартните отклонения и параметрите R^2 . И за двата изследвани органични УВ-абсорбера е установена бърза фотодеграцията в първия период. Скоростни константи надвишават 3-5 пъти определените за фотодеграцията в инертна атмосфера. По-високата им стойност отговаря на наблюдаваното рязко намаляване на УВ-абсорбционната способност на слоеве, подложени на фотодеграцията в реална атмосфера. Изчислените скоростни константи за първия период имат 2-3 пъти по-високи стойности в сравнение с тези за последващия втори период на фотодеграцията. Ускорените деградационни процеси се отдават на паралелно протичащите фото-окислителни превръщания на органичния УВ-абсорбер и фотолитичното му разграждане. Поради верижно-радикалния си характер подобни фотохимични процеси протичат значително по-бързо. Изчислените скоростни

константи на изчерпване на BP-4 имат сравнително по-високи стойности от тези за фотодеграцията на 4-HBP. Тази по-голяма нестабилност се отдава на полизаместената арилна структура на BP-4. Наличието на кислород по време на фотодеграцията подпомага образуването на радикали в полимерния слой. При протичане на радикални фото-окислителни процеси полизаместените молекули на BP-4 имат по-голям реакционен афинитет спрямо образуваните радикали в сравнение с молекулите на 4-HBP. Именно това води до по-бързото намаляване на UV-абсорбционна способност на PVAc слоеве, които съдържат BP-4, при излагането им на UV-светлина в суха съдържаща кислород атмосфера.

За изследване влиянието на атмосферната влага върху фотодеграционните процеси UV-защитни PVAc слоеве са подложени на ускорена фотодеграция в суха атмосфера. Установен е аналогичен ход на кинетичните криви с този за фотодеграцията в реална атмосфера. На Фиг. 8-6 е представена зависимост на абсорбционния интензитет на UV-абсорбиращи слоеве, подложени на фотодеграция в суха атмосфера, от времето на облъчване. В първоначалния час на ускорено стареене се забелязва рязко понижаване на абсорбционната способност. Фотодеграционното изчерпване на UV-абсорбер е значително по-бавно в следващия период. Въз основа на UV-VIS спектралните данни се различат два периода: първи линеен период в началото на UV-облъчване (0 h до 1 h ускорена UV-деградация) и втори нелинеен период (от 1 h до 32 h).



Фиг. 8-6. Промяна на UV-абсорбционната способност на PVAc слоеве, при фотодеграцията в суха атмосфера; съдържащи BP-4- (a) и 4-HBP –(b).

Първият линеен период на фотодеграцията в отсъствие на атмосферна влага се описва адекватно от възприетия кинетичен модел на „безкрайна абсорбция“ и за двата изследвани UV-абсорбера. Фотодеграцията на органичните UV-абсорбери в PVAc матрица за втория нелинеен период се описва формално най-добре от кинетичен закон от псевдо-първи порядък. От получените линейни зависимости след обработка на експериментални данни са изчислени скоростни константи за фотодеграцията в суха атмосфера. В Таблица 8-2 са представени стойности за скоростните константи за първия линеен период ($k_{I \text{ period}}$) и за втория нелинеен период ($k_{II \text{ period}}$).

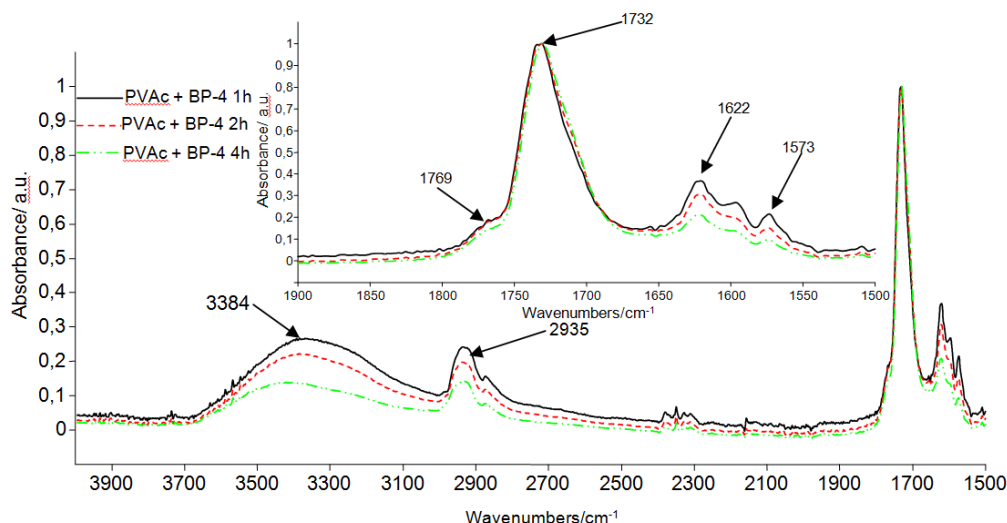
Таблица 8-2. Резултати от кинетичното изследване на фотодеградация в суха атмосфера.

	BP-4				4-HBP			
	0.1946 M	R ²	0.0973 M	R ²	0.1946 M	R ²	0.0973 M	R ²
$k_{I \text{ period}}$ [$\Delta A^{-1} \cdot h^{-1}$]	1.513 ± 0.1388	0.97	0.7533 ± 0.1042	0.93	1.460 ± 0.088	0.99	1.153 ± 0.109	0.96
$k_{II \text{ period}}$ [h^{-1}]	0.0639 ± 0.0026	0.99	0.0532 ± 0.0020	0.99	0.0408 ± 0.002	0.98	0.0306 ± 0.002	0.98

Изчислените скоростни константи за слоеве, подложени на ускорено фотостареене в суха атмосфера, се доближават силно до тези, които са получени в реална атмосфера. Въз основа на това може да се допусне, че наличието на кислород има значително по-силно влияние върху скоростта на фотодеградация на UV-абсорбиращи PVAc слоеве. Това допускане е изследвано в по-големи детайли с помощта на структурно-групов анализ чрез ATR-FTIR спектроскопия на слоеве, подложени на фотодеградация.

5.3 Механизъм на фотодеградация на PVAc слоеве съдържащи BP-4

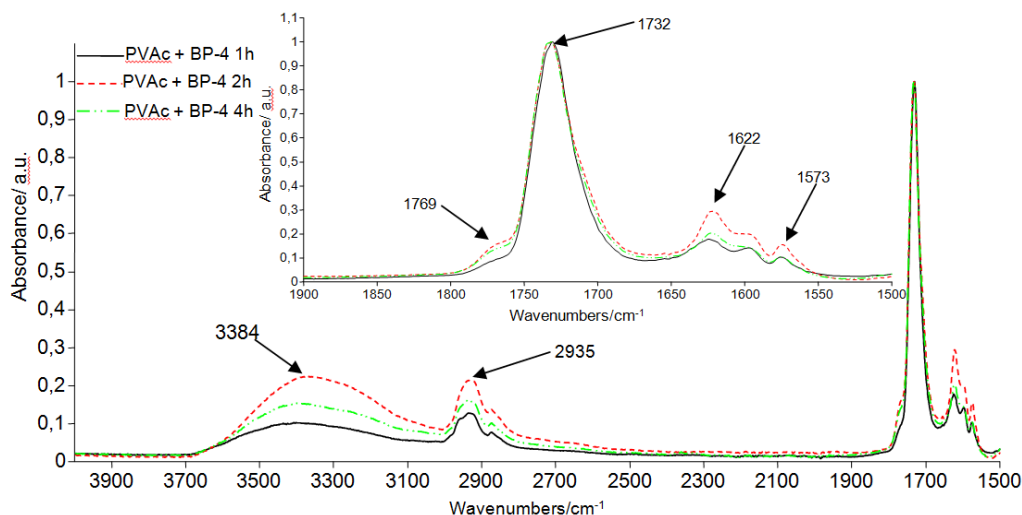
За установяване на възможния механизъм на фотодеградация е проведен структурно-групов анализ въз основа на снети ATR-FTIR спектри. На Фиг. 8-16 и Фиг. 8-17 са показани абсорбционни спектри в ИЧ спектралната област за слоеве, съдържащи BP-4, подложени на фотодеградация съответно в инертна среда и реална атмосфера.



Фиг. 8-16. ATR-FTIR спектри на слоеве, отложени от PVAc водни дисперсии с 0.1946 M BP-4, подложени на фотодеградация в инертна среда.

Установени са ивици при: (i) 1622 cm^{-1} за спрегнати $>C=O$ групи и свързани чрез H-връзки като периферен пръстен с OH-група; (ii) 1573 cm^{-1} C-C валентни трептения за бензените пръстени; (iii) при 3384 cm^{-1} -OH валентни трептения с вътрешномолекулна водородна връзка; (iv) при 2935 cm^{-1} C-H валентни трептения в CH_3 групи; (v) при 1732 cm^{-1} за естерни карбонилни групи за PVAc. В хода на фотодеградация в реална и в инертна среда интензитета на тези ивици намалява, което показва отслабване на UV-абсорбционната способност на слоевете.

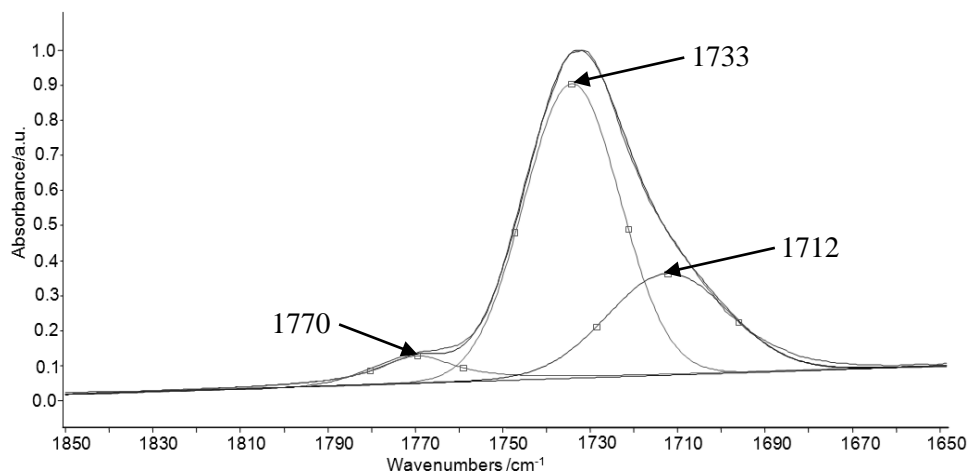
Пониженият интензитет на ивицата при 3384 cm^{-1} показва настъпващото разкъсване на ВР-4 на α -позиция.



Фиг. 8-17. ATR-FTIR спектри на слоеве, отложени от PVAc водни дисперсии с 0.1946 M ВР-4, подложени на фотодеградация в реална среда.

След ускорено УВ-стареене в продължителност 4 часа естерната карбонилна ивица е отместена и притежава оширение при 1769 cm^{-1} . Разделянето на сложната абсорбционна ивица позволява качествено и количествено определяне на фотодеградационните продукти.

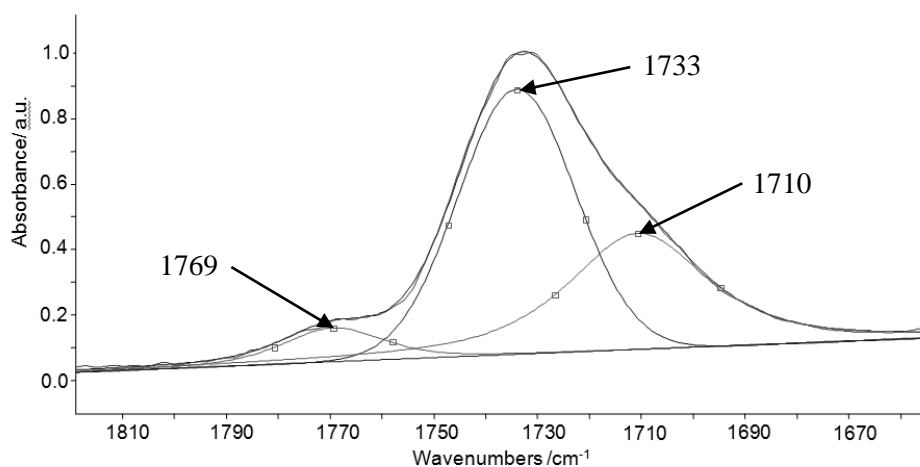
На Фиг. 8-18 и Фиг. 8-19 е показано разлагане на кривите в карбонилната област за PVAc слоеве, съдържащи ВР-4, подложени на фотодеградация съответно в инертна и реална атмосфера. След разделяне на карбонилните ивици се различават абсорбционни ивици при 1769 , 1733 и 1710 cm^{-1} . Ивицата при 1769 cm^{-1} се отдава на наличие на перкиселини, киселинни производни и циклични кетони. Киселини и ароматни кетони имат ивица с център при 1710 cm^{-1} . Абсорбционната ивица с център при 1733 cm^{-1} се отдава на наличие на естерни групи в PVAc веригите. Фотодеградацията на PVAc слоеве, съдържащи ВР-4, е оценена по количеството на фотодеградационни продукти, както и количеството на естерни групи, характерни за полимерната матрица. Сравнени са относителните площи на абсорбционните ивици при 1769 cm^{-1} и при 1712 cm^{-1} за слоеве подложени на фотодеградация в реална и инертна атмосфера. Изчислените площи на ивиците за фотодеградационни продукти са показани в Таблица 8-4 и 8-5, съответно за слоеве, облъчени в реална атмосфера и в инертна атмосфера. Въз основа на изчислените стойности е възможна количествена оценка за продуктите на фотодеградация.



Фиг. 8-18. Разделяне на кривите в карбонилната област 1850-1650 cm^{-1} за PVAc слоеве съдържащи 0.1946 M BP-4 и подложени на 4 h фотостареене в реална атмосфера.

Таблица 8-4. Абсорбционни ивици след деконволюция в карбонилната област на PVAc слоеве, съдържащи BP-4, облъчени 4 часа в реална атмосфера.

Център [cm^{-1}]	Интензитет [a.u.]	Ширина [a.u.]	Площ [a.u.]	Относителна площ [%]
1770	0.08	21.32	2.42	6.80
1733	0.83	25.85	23.15	65.02
1712	0.29	32.58	10.03	28.17

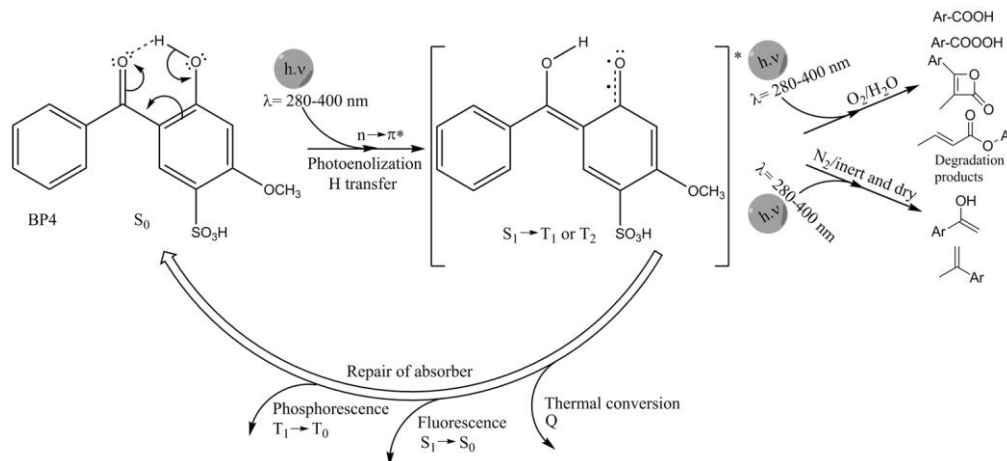


Фиг. 8-19. Разделяне на кривите в карбонилната област 1850-1650 cm^{-1} за PVAc слоеве съдържащи 0.1946 M BP-4 и подложени на 4 h фотостареене в инертна атмосфера.

Таблица 8-5. Абсорбционни ивици след деконволюция в карбонилната област на PVAc слоеве, съдържащи BP-4, облъчени 4 часа в инертна атмосфера.

Център [cm^{-1}]	Интензитет [a.u.]	Ширина [a.u.]	Площ [a.u.]	Относителна площ [%]
1770	0.07	22.67	0.290	5.75
1733	0.82	26.56	3.292	65.31
1712	0.24	32.00	1.458	28.92

Проведеният качествен и количествен анализ на продуктите на фотодеграцията на PVAc слоеве, съдържащи BP-4, в зависимост от средата на фотодеграцията позволяват прецизиране на възможния механизъм на протичане на процеса на изчерпване на органичен УВ-абсорбер. На Фиг. 8-20 схематично е представен предложението механизъм на фотохимични превръщания на BP-4 в PVAc слоеве, подложени на УВ-облъчване.



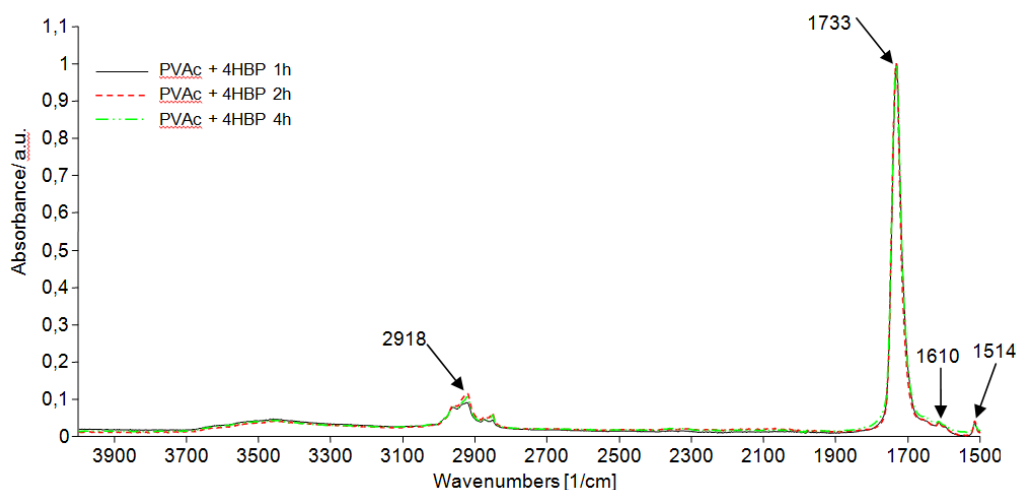
Фиг. 8-20. Механизъм на фотохимични превръщания на BP-4 в PVAc слоеве под УВ-светлина.

Под действието на падналата УВ-светлина бензофенон-4 претърпява фотоенолизация с вътремолекулен протонен обмен поради възбуждане на електронното му състояние. Нормално BP-4 се връща в основното си синглетно състояние чрез обратима прототропна изомеризация. Въпреки, че е възможно отдаване на енергия чрез флуоресценция и фосфоресценция, основния дял от погълнатата УВ светлинна енергия се отдава под формата на топлинно излъчване. При добавянето на BP-4 в полимерна матрица неговите триплетни възбудени състояния имат значително по-продължително съществуване, което позволява протичането на фотохимични превръщания. При отсъствие на кислород (инертна атмосфера) протича предимно α -разкъсване на BP-4. В PVAc слоеве, съдържащи BP-4, подложени на фотодеграцията в съдържаща кислород среда (реална атмосфера), протичат фото-окислителни процеси. Продукти на тези фото-деградационен превръщания са в по-голяма степен перкиселини, ароматни кетони.

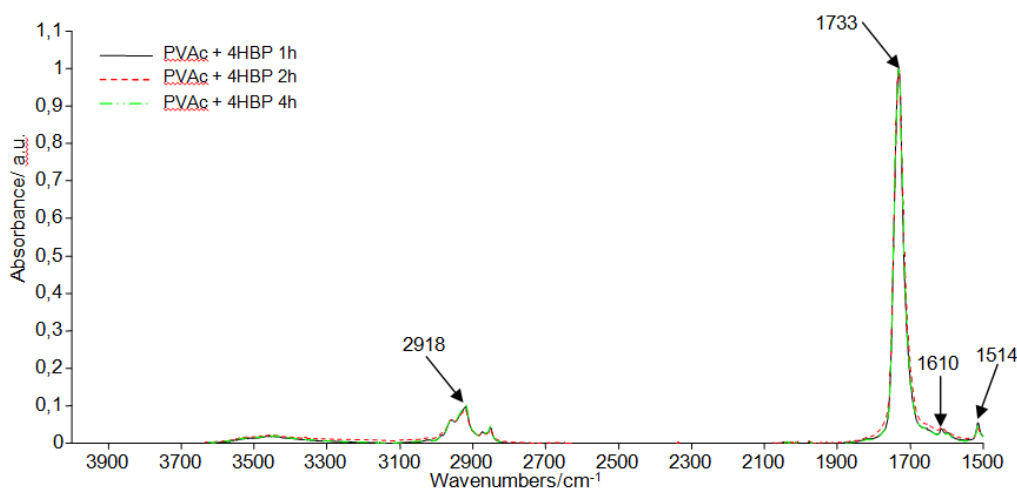
5.4 Механизъм на фотодеграцията на PVAc слоеве съдържащи 4-НВР

PVAc слоеве, които съдържат 4-НВР са подложени на аналогичен структурно-групов анализ чрез ATR-FTIR спектроскопия. Изследвани са слоеве, подложени на ускорена фотодеграцията в продължение на 4 часа в инертна и реална атмосфера. Резултати от снетите спектри са показани на Фиг. 8-21 и Фиг. 8-22. Спектралните данни са нормализирани спрямо карбонилната област при 1730 cm^{-1} . Наблюдаваните ивици при $1634\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ се отдават на $>\text{C}=\text{O}$ валентни трептения. Ивиците при 1514 cm^{-1} се отдават на скелетни трептения на бензеновите ядра ($\nu_{\text{Ar C}=\text{C}}$), а широката абсорбционна ивица след 3130 cm^{-1} за трептения на $-\text{OH}$ групата. Интензитета на тези ивици е значително по-малък в сравнение с интензитета за слоеве, които не са

подложени на фотодеграцията. Забелязва се и липса на промени в спектралните данни с нарастване периода на УВ-облъчване.



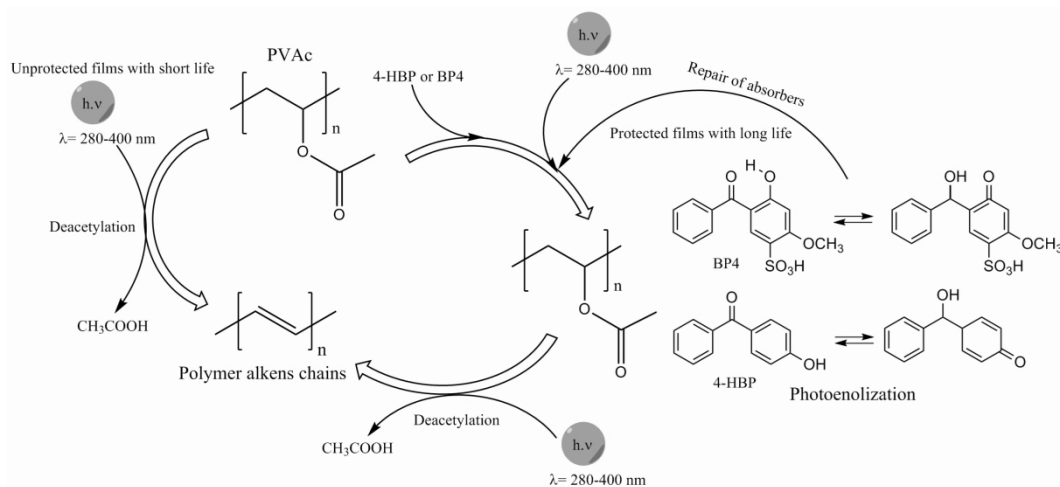
Фиг. 8-21. ATR-FTIR отражателни спектри на PVAc слоеве, съдържащи 0.1946 M 4-НВР, подложени на фотодеграцията в реална атмосфера.



Фиг. 8-22. ATR-FTIR спектри на PVAc слоеве, съдържащи 0.1946 M 4-НВР, подложени на фотодеграцията в инертна атмосфера.

За разлика от данните за слоеве, съдържащи ВР-4, липсва промяна в площта и вида на карбонилната абсорбционна ивица при 1733 cm^{-1} . Липсата на промяна в карбонилната ивица сочи, че в хода на ускорено фотостареене не настъпват фотохимични промени в полимерната матрица на PVAc слоевете, съдържащи 4-НВР. По време на облъчването с УВ-светлина на 4-хидроксибензофенон е възможно образуване феноксилен радикал вследствие на фоторедукционен процес и отцепване на водороден атом. Образуваният радикал има *p*-хинонна структура, която е по-стабилна от *o*-хинонната форма. Това може да се обясни с ефективния електронен принос на *n*- π и π - π спреженията. Във възбудено състояние π -антисвързващите (π^*) орбитали имат по-ниска енергия от колкото за *o*-хинона [18,19]. Именно и на тази стабилност се дължат сравнително по-ниските установени скоростни константи за фотодеграцията на 4-НВР в кислород съдържаща среда, в сравнение с тези за ВР-4.

С помощта на проведения UV-VIS и ATR-FTIR спектрален анализ може да бъде предложена обобщена схема на фотохимичните превръщания за фотодеградацията на PVAc слоеве, съдържащи органични УВ-абсорбери- показана на Фиг. 8-23.



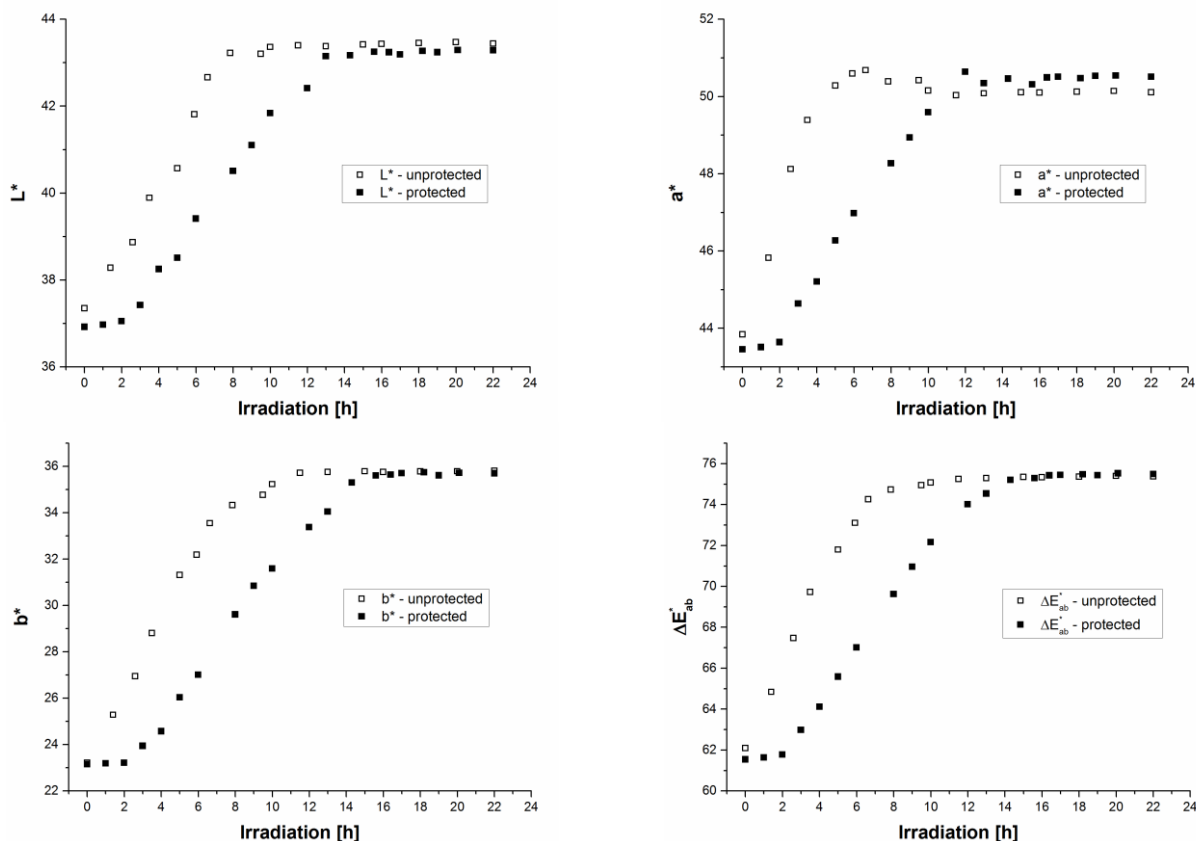
Фиг. 8-23. Обобщена схема на протичащите фотохимични превръщания в PVAc слоеве под действието на УВ-светлина.

Полимерните поливинил ацетатни слоеве, които не съдържат УВ-абсорбер, под действието на УВ-светлина претърпяват фотодеградация. В присъствие на кислород е възможно образуването на окислителни радикали. Те предизвикват реакции на деацетиране и отделяне на карбоксилни продукти. Добавянето на органични УВ-абсорбери, като спрегнатите арилкетони бензофенон-4 и 4-хидроксибензофенон, защитава отложения слой. Под действието на УВ-светлина те претърпяват обратима фотоенолизация и по този начин абсорбират част от високоенергийната УВ-светлина. От основно значение за продължителната експлоатация на поливинил ацетатните слоеве е запазването на обратимия вътремолекулен протонен трансфер в УВ-абсорберите. Ако той бъде прекъснат УВ-абсорберите не могат да се върнат в основната си форма и да абсорбират попаднала УВ-светлина. Наличието на кислород оказва съществено влияние върху фотостабилността на слоевете. При излагането им на въздействията от УВ-светлина в отсъствие на кислород, PVAc слоевете са значително по-стабилни. Това се дължи от една страна на намаленото количество образувани реакционноспособни радикали, а от друга и на по-бавната фотодеградация на добавените спрегнати арилкетони. Наличието на кислород по време на излагането им на УВ-светлина води до протичането на верижни фото-окислителни процеси, които предизвикват ускорена загуба на защитните им свойства.

6 Приложение на УВ-защитни слоеве за защита на обагрени анодни филми

В практиката широко се използват обагрени с помощта на органични багрила анодни оксидни филми на алуминий и негови сплави. Много от органичните багрила подлежат на фотодеградация в резултат на разкъсването на хромофорни функционални групи. В резултат на този процес настъпват цветови промени или

обезцветяване на обагрения аноден филм. Въз основа на сметите отражателни спектрални характеристики са определени цветовите параметри на подложените на ускорена фотодеградация обагрени анодни оксидни филми. На Фиг. 9-4 е представена промяната на цветовите параметри в CIE $L^*a^*b^*$ -цветовото пространство като функция на продължителността на фотодеградация. При облъчване на незащитените анодни филми се установява повишаване на стойността на параметъра L^* , което сочи за „изсветляване“ на образците. Това може да се обясни с фотодеградационно разграждане на част от адсорбираното органично багрило.

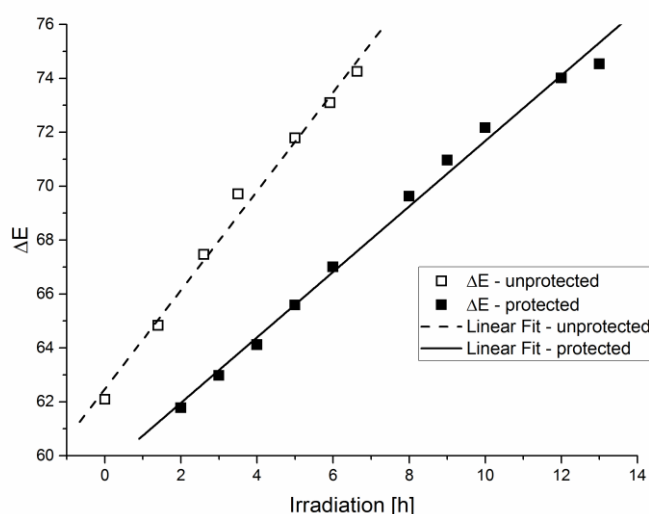


Фиг. 9-4. Промяна в цветовите параметри и цетова промяна ΔE_{ab}^* в CIE $L^*a^*b^*$ пространството за незащитени (\square) и защитени (\blacksquare) обагрени анодни филми върху алуминий.

При промяната на цветовите параметри на обагрените анодни филми вследствие на УВ-деградация се достига до постоянни стойности: след около 10 часа за незащитените образци и около 16 часа за защитените образци. Достигането на максимални стойности за цветовите параметри (Фиг. 9-4) може да се свърже със структурата на Al_2O_3 -матрицата. Порьозните филми имат значителна дебелина (20 μm) в сравнение с диаметъра на порите (20 nm). Може да се предположи, че въздействието на УВ-светлината засяга органичното багрило в най-горните зони на порите. В този смисъл от съществено значение е диаметъра на порите, който за изследваните филми е 15-20 пъти по-малък от дължината на попадналото електромагнитно УВ-лъчение. При тези условия може да се очаква значително разсейване на попадналата УВ-светлина. Подобна картина на по-малка пропускливост при ниска дължина на вълната на попадналата светлина е

наблюдавано за анодни филми с диаметър на порите 200 nm и дебелина на филма 60 μm [20].

При защитените с УВ-абсорбиращ слой образци е установен индукционен период през първите 2-3 часа на облъчване, през който не се наблюдава значима промяна в цветовите характеристики (Фиг. 9-4). След 3-4 часа стойностите на промяната на цветовите характеристики на защитените образци нарастват линейно. Наблюдаваното начално забавяне на фотодеградацията на органичното багрило се отдава на УВ-абсорбиращата способност на отложения защитен слой, която е значителна в първоначалния период на облъчването. Тази защитна способност се дължи на поглъщане на голяма част от попадналата УВ-светлина. В резултат на радикални фотодеградационни процеси намалява УВ-абсорбционната способност на отложения защитен слой. Попадналата УВ-светлина иницира деградацията на абсорбираното органично багрило.



Фиг. 9-5. Линейни участъци на цветовата промяна ΔE_{ab} на обагрени анодни филми за незащитени (\square) и защитени (\blacksquare) образци.

На Фиг. 9-5. са представени линейните участъци на цветовата промяна ΔE_{ab} в зависимост от продължителността на облъчване за защитени и незащитени обагрени анодни филми. От линейните участъци на зависимостта на ΔE_{ab} от времето на фотодеградация са изчислени моделни прави чрез линейна регресия. Установената зависимост предполага фотохимичната реакция от нулев порядък. От наклона на правите са определени скоростните константи (k_{Al}) на фотодеградацията на органичното багрило. В Таблица 9-1 са представени изчислените скоростни константи за незащитени и защитени обагрени анодни оксидни филми върху алуминий, подложени на ускорена фотодеградация.

Таблица 9-1. Изчислени скоростни константи за фотодеградацията на обагрени анодни оксидни филми върху алуминий.

	Незащитен обагрен филм	Защитен обагрен филм
Скоростна константа (k_{Al})	1.8350 ± 0.0802	1.2041 ± 0.0372

Скоростните константи за защитени с УВ-абсорбиращ слой образци имат пониски стойности. Може да се заключи, че при защитата на обогрените филми с УВ-защитен слой се забавя деградацията на използваното багрило. Въз основа на проведените изследвания следва, че действието на УВ-защитните слоеве се изразява в два допълващи се ефекта: наличието на индукционен период в началото на фотодegradационния процес поради силната УВ-филтрираща способност на защитния слой; и забавена фотодegradация след отслабване на УВ-филтриращата му способност. В заключение може да се отбележи, че с нанасяне на УВ-защитен слой се постига удължаване на периода на експлоатация на материали, подложени на УВ-фотодegradация.

7 Основни изводи

1. Експериментално е доказана ограничената приложимост на водните разтвори на поливинилол алкохол за получаване на матрица за УВ-абсорбиционни слоеве. Този резултат е особено подчертан при използване на неполярни УВ-абсорбери.
2. Установено е, че полимерната матрица от поливинил ацетат (PVAc) за органични УВ-абсорбери, позволява технологично лесно отлагане на тънки УВ-защитни слоеве, във възможно широки концентрационни граници.
3. Въз основа на систематични изследвания и анализ на резултатите за УВ-защитните слоеве с PVAc матрица беше установено, че те проявяват:
 - добри повърхностни характеристики, независими от вида и концентрацията на абсорбера – адхезия към подложката, ъгъл на омокряне и грапавост;
 - висока пропускливост във видимата област на спектъра; висока абсорбиционна способност спрямо УВ-лъчение;
 - в ИЧ спектралната област карбонилната ивица при 1729 cm^{-1} , характерна за структурата на PVAc матрицата, позволява качествено и количествено определяне на продуктите при фотодegradация.
4. Изследвана е кинетиката на фотодegradация на защитни слоеве състоящи се от PVAc матрица и УВ-абсорбери- ВР-4 и 4-НВР, чрез изменението на спектралните им свойства в UV-VIS областта:
 - кинетиката на фотодegradация както на самата матрицата, така и на защитните слоеве се влияе силно от вида на контактната атмосфера (инертна, суха, реална-съдържаща кислород и влага);
 - в инертна среда, кинетиката на degradation на слоевете с абсорбер ВР-4 се описва адекватно с кинетичен модел на „безкрайна абсорбция“, а за слоеве с 4-НВР абсорбер с кинетичен модел за псевдо-първи порядък. При тези условия, ВР-4 е по-стабилен от 4-НВР поради образуване на перициклена структура;
 - в суха среда, фотодegradацията и при двата абсорбера протича като сложен двустадиен процес, с първи– линеен и втори– нелинеен етап. Кинетиката на

- първия стадий се описва добре с модела на „безкрайна абсорбция“, а втория-нелинеен- от модел от псевдо-първи порядък;
- в кислород-съдържаща атмосфера, ВР-4 абсорбера е по-нестабилен от 4-НВР, дължащо се най-вероятно на неговата полизаместена арилна структура;
 - в реална атмосфера (с влага и кислород), кинетиката и за двата абсорбера е двустадиен процес, с линеен първи етап (от 0 до 1 час ускорено фотостареене) и с нелинеен втори, след първия час на облъчване. Кинетичните данни през първия период се описват добре с кинетичен модел на „безкрайна абсорбция“, а данните от втория– с кинетично уравнение за псевдо-първи порядък;
 - отхвърлено е влиянието на влагата при процесите на фотодеградация.
6. Изследвано е влиянието на различните контактната атмосфери върху механизма на фотодеградация в УВ-защитните слоеве.
- продуктите на фотодеградация са изследвани качествено и количествено по промени в карбонилната ивица при 1729 cm^{-1} ;
 - влияние на кислорода върху механизма на процеса е доказано чрез изменение вида на продуктите на фотодеградация;
 - установено е, че при УВ-защитните слоеве съдържащи ВР-4, в кислород-съдържаща атмосфера, се образуват преимуществено перкиселини, киселинни производни и ароматни кетони;
 - по-стабилното поведение на РVAc-слоевите с абсорбер 4-НВР, в кислород-съдържаща среда, се свързва с образуването на по-стабилна *p*-хинонна форма на абсорбера.
7. Изследван е защитният ефект на слоеве съдържащи 4-НВР-абсорбер отложени върху обагрене с кисело багрило Acid Red 88, алуминиеви порьозни оксидни филми. Чрез измерване на цветовете параметри на оксидните филми във времето се установи:
- обезцветяването на защитените филми преминава през начален индукционен период, през който цветовете характеристики остават непроменени;
 - изчислени са скоростните константи на фотодеградация на киселото багрило в порите на защитен и незащитен оксиден филм. Определената скорост на фотодеградация, в случаите на защитени с УВ-абсорбиращи слоеве оксидни филми, е значително по-ниска.
 - във времето изменението на цветовете характеристики достига максимална стойност, която е най-вероятно определена от геометрията на порите.

8 Приноси на дисертационния труд

Поставените цели на дисертационния труд бяха изпълнени в пълнота. Всички резултати от изследвания са публикувани в четири статии (две от които в чуждестранни научни списания с импакт фактор) и са докладвани на конференции и постерни сесии, от които пет с международно участие. Приносите на настоящия труд в резултат на проведените изследвания са следните:

1. Експериментално доказани са предимствата на полимерната матрица от поливинил ацетат (PVAc) за отлагане на качествени УВ-защитни слоеве с абсорбери производни на бензофенони:
 - индустриално приложима техника на отлагане;
 - добри повърхностни характеристики;
 - висока пропускливост във видимата област;
 - позволяват използването на спектралните методи за прецизно изследване на фотодеградационните процеси.
2. За първи път систематично е изследвана кинетиката на фотодеградация на слоеве, състоящи се от PVAc-матрица и УВ-абсорбери– ВР-4 и 4-НВР, чрез изменението на спектралните им свойства в UV-VIS областта. Установено е:
 - силно влияние на кислорода в контактната атмосфера;
 - слабо влияние на атмосферната влага;
 - фотодеградация претърпяват както матрицата, така и УВ-абсорберите;
 - в инертна среда фотодеградация е едностадийен процес, който в случаите на абсорбер ВР-4 се описва с кинетичния модел на „безкрайна абсорбция”, а при абсорбер 4-НВР с псевдо-първи порядък;
 - в кислород съдържаща атмосфера кинетиката на деградация е двустадийен процес и при двата абсорбера – първия линеен, а втория нелинеен, които адекватно се описват с моделите – „безкрайна абсорбция” и псевдо-първи порядък;
 - в кислород съдържаща атмосфера по-стабилен е 4-НВР.
3. Предложен е модел за механизма на фотодеградация в изследваните УВ-защитни слоеве, отчитащ всички експериментални данни изследването.
4. Проучено и установено е защитното действие на слоеве PVAc-матрица и абсорбер 4-НВР, за алуминиеви поръзозни оксидни филми оцветени с органично анионоактивно багрило. Обезцветяването на защитените филми преминава през начален индукционен период и като цяло е силно забавен процес.

9 Списък на публикациите

1. E. Bubev, S. Kozhukharov, V. Bozhilov, M. Machkova, V. Kozhukharov, **Employment of photosensitized TiO₂ in photoelectrochemical energetic sources**, Научни трудове на русенския университет - 2012, том 51, серия 9.1.
2. E. Bubev, V. Bozhilov, S. Kozhukharov, M. Machkova, V. Kozhukharov, **Flexible UV-absorbing films- deposition and charaterisation**, Materials, Methods & Technologies, volume 8, 2014, p 313-321.
3. E. Bubev, A. Georgiev, M. Machkova, **ATR-FTIR spectroscopy study of the photodegradation protective properties of BP-4 and 4HBP in polyvinyl acetate thin films**, Journal of Molecular Structure 1118 (2016) 184-193, doi:10.1016/j.molstruc.2016.04.013; IF (1,780).
4. E. Bubev, A. Georgiev, M. Machkova, „**Kinetic study on UV-absorber photodegradation under different conditions**”, Chemical Physics 476 (2016) 69-79, doi:10.1016/j.chemphys.2016.08.004; IF (1,758).

10 Списък на участията в научни конференции

1. Summer school on renewable energy sources, Patras, Greece 2012- устен доклад „**Degradation and stability of organic solar cells**“.
2. Научна конференция Русенски университет- филиал Разград- 2012 – постер E. Bubev, V. Bozhilov, S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, M. Machkova „**Employment of photosensitized TiO₂ in photoelectrochemical energetic sources**“.
3. X Научна постерна сесия за млади учени и докторанти, ХТМУ, София 2013- постер E. Bubev, V. Bozhilov, S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, M. Machkova „**Photodegradation of organic solar cells and methods for their protection**“.
4. 2nd International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, Germany, 12-16.05.2013- постер и разширен абстракт E. Bubev, V. Bozhilov, S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, M. Machkova „**UV-protection for organic photovoltaic solar cells**“.
5. XI Научна постерна сесия за млади учени и докторанти, ХТМУ, София 2014- E. Bubev, V. Bozhilov, S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, M. Machkova „**Performance of flexible UV-absorbing films depending on curing temperature**“.
6. VIII Национална конференция по химия 26–28 юни 2014, ХТМУ, София – постер E. Bubev, V. Bozhilov, V. Kozhukharov, M. Machkova „**UV-Protective coatings for flexible solar cells application**”.
7. XVI международна конференция „Materials, Methods and Technologies”– 11-15.06.2014, Bulgaria- постер E. Bubev, V. Bozhilov, S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, M. Machkova „**Flexible UV-absorbing films- deposition and charaterisation**“.

8. XII Научна постерна сесия за млади учени и докторанти, ХТМУ, София 2015 – E. Bubev, A. Georgiev, V. Vozhilov, V. Kozhukharov, M. Machkova „**Photodegradation kinetics of UV-protective layers**“.
9. XIII Научна постерна сесия за млади учени и докторанти, ХТМУ, София 2016 – A. Kostadinov, S. Damianova, F. Markova, E. Bubev, A. Georgiev, D. Dimov, P. Heinrichova, M. Vala, I. Zhivkov, M. Machkova, M. Weiter „**Photodegradation study of DPP layers by ATR-FTIR and fluorescence spectroscopy**“.

11 Списък на участията в научно-изследователски договори

- 1 Договор по 7. Рамкова програма на Европейската комисия- **FabriGen “Fabric structures for power generation” FP7-SME Project # 286605**; 11.2011 – 04.2014.
- 2 Договор по Фонд научни изследвания ДФНИ-Т02-27 „**Многофункционални иновативни слоеве за конструкционни метали и сплави**“.
- 3 Договор по Фонд научни изследвания ДФНИ-Е02/18 „**Системи за съхранение на основата на асиметрични и хибридни суперкондензатори с нанокompозитни електроди**“.
- 4 Участник в целевата група на проект **BG051 PO001-3.3.06-0014: „Център по математично моделиране и компютърна симулация за подготовка и развитие на млади изследователи”** към Европейски социален фонд, оперативна програма” Развитие на човешките ресурси”.

12 Литература

- [1] J. Pospíšil, S. Nešpurek, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 1261-1335.
- [2] I. Topolniak, J.-L. Gardette, S. Therias, Polym. Degrad. Stabil. 121 (2015) 137–148.
- [3] P. Kotlík, K. Doubravová, J. Horálek, L. Kubáč, J. Akerman, J. Cult. Herit. 15 (2014) 44–48.
- [4] J. Gaume, C. Taviot-Gueho, S. Cros, A. Rivaton, S. Thérias, J.-L. Gardette, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 99 (2012) 240–249.
- [5] C. Schaller, D. Rogez, A. Braig, J. Coat. Technol. Res. 9 (2012) 433–441.
- [6] M.O. Reese, A.M. Nardes, B.L. Rupert, R.E. Larsen, D.C. Olson, M.T. Lloyd, S.E. Shaheen, D.S. Ginley, G. Rumbles, N. Kopidakis, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 3476–3483.
- [7] H. Zweifel (Ed.), Stabilization of Polymeric Materials, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998, p 33.
- [8] E. Yousif, R. Haddad, SpringerPlus 2 (2013) 398.
- [9] Bauer, , Polym. Degrad. Stab. 48 (1995) 259–267.
- [10] J.E. Pickett, Macromol. Symp. 115 (1997) 127–141.
- [11] J.E. Pickett, J.E. Moore, Angew. Makromol. Chem. 232 (1995) 229–238.
- [12] K. Wojciechowski, E. Skowera, E. Pietniewicz, G.Z. Zukowska, van der Ven, Leendert G.J., I. Korczagin, P. Malanowski, Progr. Org. Coat. 77 (2014) 298–304.
- [13] J.E. Pickett, J.E. Moore, Advances in Chemistry Series 249 (1996) 283–285.
- [14] C. Girginov, I. Kanazirski, T. Dimitrov, V. Todorov, J. Chem. Technol. Metall. 47 (2012) 193–196.
- [15] G. Patermarakis, P. Lenas, C. Karavassilis, G. Papayiannis, Electrochim. Acta 36 (1991) 709-725.
- [16] J.L. Ferreira, M.J. Melo, A.M. Ramos, Polym. Degrad. Stabil. 95 (2010) 453–461.
- [17] D.R. Petersen, R.E. Link, J.E. Pickett, J. Test. Eval. 32 (2004) 11943.