

## ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПОД ВЛИЯНИЕМ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

З. С. Егорова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов,  
А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд

Известно, что при действии на поливинилхлорид (ПВХ) ионизирующих излучений наблюдаются существенные изменения физико-химических свойств, которые указывают на глубокие структурные изменения, происходящие при радиолизе [1—4]. При облучении ПВХ происходит в основном дегидрохлорирование цепей с образованием сопряженных двойных связей, а также процесс сшивания цепей [1]. Процесс дегидрохлорирования сходен с процессом, который наблюдается при термической и фотохимической деструкции этого полимера [3]. Облученный полимер приобретает различную интенсивную окраску (коричневую, зеленую, фиолетовую, черную) в зависимости от условий облучения и способа получения полимера. Это окрашивание было объяснено [1] присутствием свободных радикалов, «застрявших» в облученном полимере, и образованием двойных сопряженных связей вследствие выделения HCl из полимера. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в ПВХ, облученном при 77° К в ядерном реакторе, действительно были обнаружены свободные радикалы типа  $\sim \text{CHCl}—\dot{\text{C}}\text{H}—\text{CHCl} \sim$  и  $\sim \text{CH}_2—\dot{\text{C}}\text{Cl}—\text{CH}_2 \sim$  [5]. Изменение окраски в результате облучения ПВХ наблюдалось также и нами, причем было замечено, что окраска меняется с течением времени после облучения. Поскольку одним из применений ПВХ является использование его для целей дозиметрии [6], представляло интерес исследование процесса изменения окраски. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка изучить временные зависимости изменений окраски облученного в различных условиях ПВХ и обусловливающие эти процессы молекулярно-структурные изменения.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследованы образцы ПВХ в виде порошка и пленки толщиной 40, 180 и 200  $\mu$  при 293° и 77° К, облученные в вакууме и хранившиеся в вакууме и на воздухе. Пленки были получены растворением очищенного полимера в дихлорэтане. Следы растворителя удаляли просушиванием в вакуумной сушилке при подогревании до 50°. Облучение производили в вакууме ( $\sim 10^{-4}$  мм) при комнатной температуре и 77° К потоком быстрых электронов с энергией 200 кэВ, плотность тока была 0,6  $\mu\text{а}/\text{см}^2$  для измерений спектров поглощения и ЭПР и 1,2  $\mu\text{а}/\text{см}^2$  для измерений инфракрасных спектров. Время облучения варьировалось от 10 мин. до 3 час. Источником электронов служила электронно-ускорительная трубка с выведенным пучком<sup>1</sup>.

Инфракрасные спектры пленок ПВХ в области от 4000 до 650  $\text{см}^{-1}$  измерены на спектрометре фирмы Хильгер (модель 209, однолучевой ва-

<sup>1</sup> Пользуемся случаем выразить благодарность Л. А. Васильеву, проводившему операции облучения образцов на электронной трубке.

риант) с призмой из каменной соли. Спектры поглощения измерены на спектрометре СФ-4. Спектры электронного парамагнитного резонанса измерены на спектрофотометре с высокочастотной магнитной модуляцией, типа, описанного в работе [7]. Сигнал регистрировался в виде первой производной. Чувствительность спектрофотометра составляла  $5 \cdot 10^{12}$  парамагнитных частиц в образце при измерении стабильного свободного радикала дифенилпикрилгидразила.

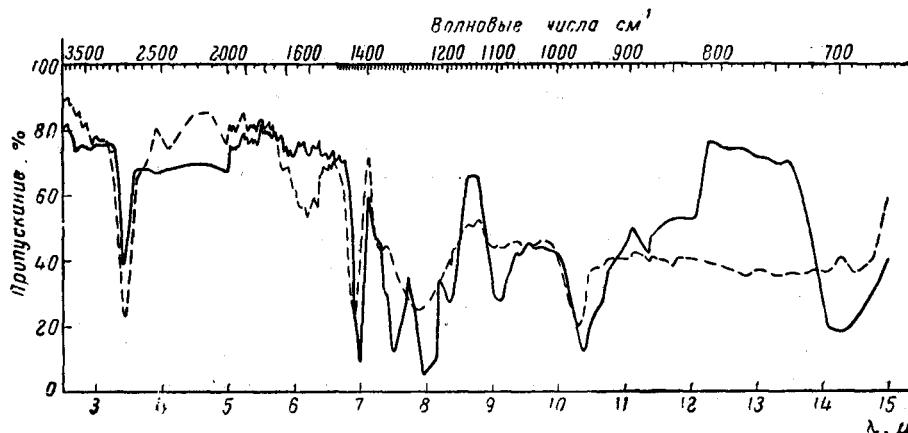
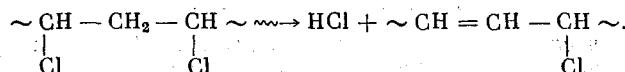


Рис. 1. Инфракрасный спектр поливинилхлорида (толщина пленки  $40 \mu$ ), необлученного (сплошная кривая) и облученного быстрыми электронами в вакууме в течение 3 час. (пунктир)

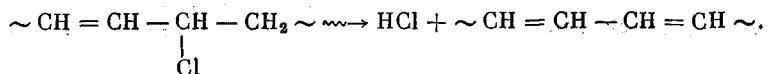
В инфракрасном спектре необлученного ПВХ (рис. 1) наблюдается сильная полоса поглощения  $1256 \text{ см}^{-1}$ , которая не имеет аналога в спектрах других виниловых полимеров. Эту полосу приписывают присутствию атомов хлора, точнее она связана с групповыми колебаниями водородного атома в группе  $-\text{CHCl}-$  [8]. Кроме того, в спектре наблюдается также сильная полоса  $1428 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к деформационным колебаниям метиленовой группы [9]. Поглощение в области  $1330 \text{ см}^{-1}$  относят к деформационным колебаниям  $\text{CH}$ -группы [9]. Полоса поглощения в области  $1097 \text{ см}^{-1}$  средней интенсивности соответствует валентным колебаниям  $\text{C}-\text{C}$ -связи углеродной цепочки [9]. Полосу поглощения  $960 \text{ см}^{-1}$  относят к деформационным колебаниям метиленовой группы и к валентным колебаниям  $\text{C}-\text{C}$ -связи углеродного скелета [9]. Полоса поглощения  $698 \text{ см}^{-1}$  характеризует валентные колебания связи  $\text{C}-\text{Cl}$  [9, 10].

В спектрах пленок ПВХ (толщиной  $40 \mu$ ), облученных быстрыми электронами в вакууме при комнатной температуре в течение 3 час. (плотность тока  $1,2 \text{ мА}/\text{см}^2$ ), наблюдаются существенные изменения по сравнению со спектром необлученного полимера (рис. 1). Интенсивность полос поглощения  $1428$ ,  $1097$ ,  $960$  и  $698 \text{ см}^{-1}$  значительно уменьшается, а полосы  $1330$  и  $1256 \text{ см}^{-1}$  сливаются в одну широкую полосу  $1267 \text{ см}^{-1}$  с гораздо меньшей интенсивностью. Уменьшение интенсивности полос  $1256$  и  $698 \text{ см}^{-1}$  указывает на уменьшение содержания атомов хлора в молекуле ПВХ, а полос  $1428$  и  $960 \text{ см}^{-1}$  — на уменьшение содержания метиленовых групп.

В отсутствие воздуха во время облучения происходят химические изменения, вероятно, по следующей схеме [1]:



Образование одной двойной связи повышает подвижность атома хлора, находящегося в  $\alpha$ -положении, и приводит к дальнейшему дегидрохлорированию и получению сопряженных двойных связей:



В колебательных спектрах олефинов, содержащих сопряженные диеновые и полиеновые группы, наблюдаются полосы в области 1700—1500  $\text{cm}^{-1}$ [11], связанные с валентными колебаниями двойных связей. Однако отнесение полос к колебаниям определенных двойных связей не

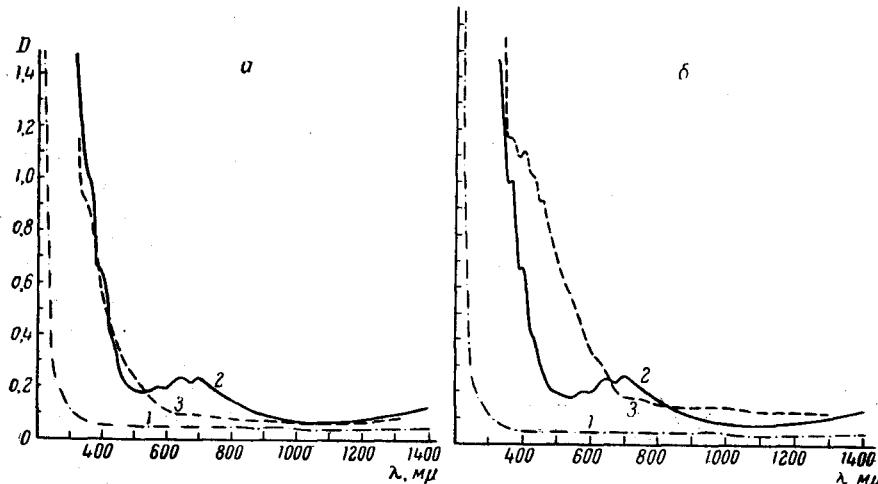


Рис. 2. Спектр поглощения пленки поливинилхлорида (толщина 200  $\mu$ ), облученной в вакууме; *a* — хранение на воздухе при комнатной температуре; *b* — хранение в вакууме при комнатной температуре:

1 — необлученный поливинилхлорид; 2 — свежеоблученный поливинилхлорид; 3 — облученный поливинилхлорид после хранения в течение трех недель

всегда возможно из-за сильного взаимодействия колебаний, которое наблюдается в сопряженных системах. Наличие сопряженных двойных связей в облученном ПВХ подтверждается появлением ряда полос поглощения в области 1720—1530  $\text{cm}^{-1}$  (см. рис. 1). Об образовании сопряженных двойных связей в облученном ПВХ также говорит появляющееся окрашивание пленок и порошка и сдвиг поглощения в ультрафиолетовом спектре в длинноволновую область.

Спектр поглощения пленки ПВХ толщиной 200  $\mu$  (рис. 2), измеренный сразу же после облучения быстрыми электронами в вакууме при комнатной температуре в течение 10 мин. (плотность тока 0,6  $\mu\text{a}/\text{см}^2$ ), имеет три полосы поглощения: 580, 650 и 700  $\mu$  (зеленый цвет пленок) (рис. 2<sup>1</sup>). Спектры поглощения облученных пленок изменяются в результате хранения пленок, причем характер этих изменений зависит от условий хранения (вакуум, воздух). В обоих случаях полосы поглощения в области 580—700  $\mu$  исчезают (рис. 2). Пропускание в области 550—1100  $\mu$  в результате хранения при комнатной температуре на воздухе значительно возрастает и через три недели приближается к пропусканию необлученного полимера. При хранении в вакууме наблюдается повышение пропускания по сравнению со свежеоблученным образцом ПВХ в области  $\sim 650$ —850  $\mu$ ; начиная с  $\sim 850$   $\mu$  пропускание уменьшается. При хранении в вакууме и на воздухе кривая «оптическая плотность —

<sup>1</sup>  $\lambda$  — длина волны;  $D$  — оптическая плотность.

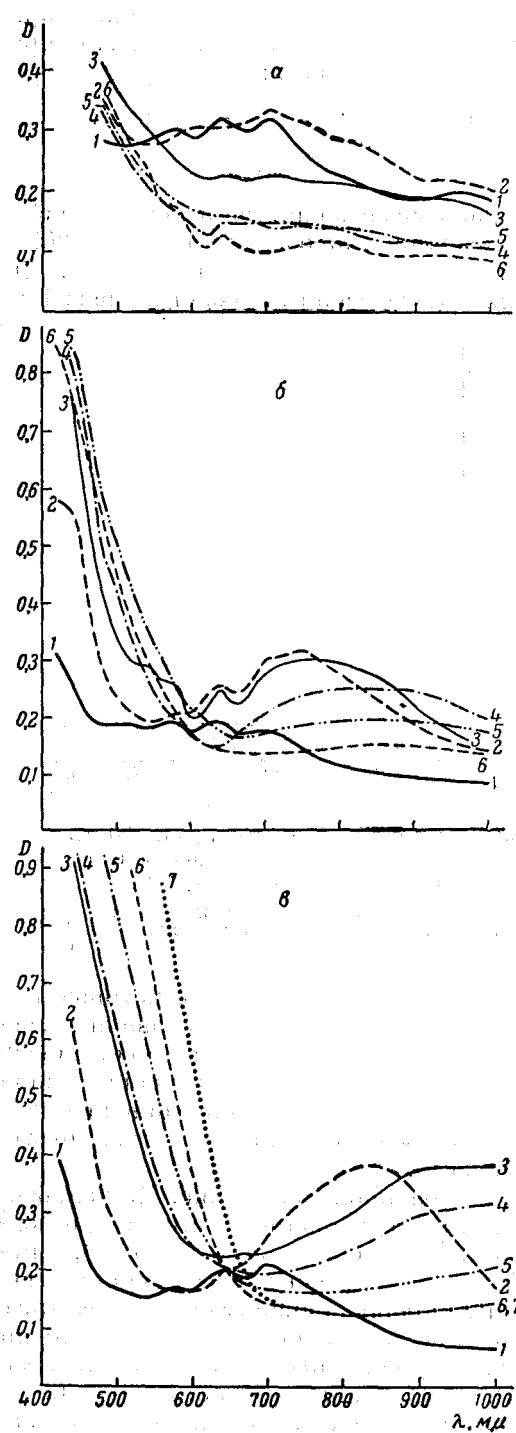


Рис. 3. Спектр поглощения облученной пленки поливинилхлорида (толщина 180  $\mu$ ): а — хранившейся при 20°; б — при 30°; в — при 40°:  
а: 1 — свежеоблученной; 2 — 4 часа; 3 — 1 сутки;  
4 — 2 суток; 5 — 3 суток; 6 — 14 суток;  
б: 1 — свежеоблученной; 2 — 30 мин.; 3 — 1 час; 4—6  
час.; 5 — 19 час.; 6 — 51 час.; в: 1 — свежеоблученной;  
2 — 25 мин.; 3 — 1 час; 4 — 2 часа; 5 — 6 час.; 6 — 16 час.;  
7 — 33 часа

длина волны» в области 250—450 мк сдвигается с малым изменением формы, а в области 550—750 мк изменяется высота кривой и ее форма. Все это, по-видимому, указывает на изменение не только концентрации, но и типа хромофорных групп.

При продолжительной выдержке облученных пленок ПВХ наблюдается медленное изменение окрашивания вплоть до появления темно-красного окрашивания, характерного для термически деградированного ПВХ.

При помощи спектров поглощения была изучена кинетика изменения окраски пленок ПВХ (толщина 180  $\mu$ ), облученных быстрыми электронами в вакууме при комнатной температуре в течение 10 мин. (плотность тока 0,6 ма/см<sup>2</sup>) при хранении в различных температурных условиях (от -78 до 50°) на воздухе.

При температуре — 78° кривая поглощения практически не изменяется в течение длительного времени. В первые 1—3 суток хранения при 0° наблюдается уменьшение прозрачности в области 500—800 мк. При дальнейшем хранении (до 1 месяца) происходит постепенное увеличение светопрозрачности образца.

В первые часы хранения при 20° (рис. 3, а) прозрачность в области 560—900 мк претерпевает небольшое уменьшение, а затем при дальнейшем хранении (до 14 суток) значительно увеличивается. Хранение образцов пленок ПВХ при 30° (рис. 3, б) в первые 30—40 мин. приводит к значительному уменьшению прозрачности в области ~ 600—1000 мк. При дальнейшем хранении (от 6 до 51 часа) прозрачность в области ~ 600—760 мк увеличивается, а в области ~ 760—1000 мк — уменьшается. Кривая поглощения сдвигается в область более длинных волн, интенсивность поглощения в области ~ 400—

500 мк увеличивается. Нагревание облученного образца при 40° уже в течение 30 мин. приводит к значительному уменьшению прозрачности в области ~640—1000 мк (рис. 3,в). В результате дальнейшего хранения в этих условиях кривая поглощения сдвигается в сторону более длинных волн, прозрачность в области ~640—820 мк увеличивается, а в области 820—1000 мк — уменьшается. Характер изменения кривых в результате выдержки при 50° такой же, как и при 40°.

Было исследовано влияние условий облучения на характер кривой пропускания пленок. На рис. 4 представлены спектры поглощения пленок ПВХ (толщина пленок 180 мк), облученных быстрыми электронами в вакууме при комнатной температуре (плотность тока 0,6 мА/см<sup>2</sup>) в течение 5, 15, 20 и 40 мин. Увеличение длительности облучения при одной и той же плотности тока приводит к снижению прозрачности пленок. В области 420—460 мк в спектре облученных образцов наблюдается сильное поглощение, интенсивность которого растет с увеличением времени облучения. Аналогичное повышение поглощения с увеличением длительности облучения наблюдалось и при плотности тока 0,11 мА/см<sup>2</sup>. Прозрачность зависит от интегральной дозы, но не зависит от мощности дозы (в интервале применявшихся интенсивностей пучка электронов от 2 до 10 мА, рис. 4—5).

Известно, что при радиолизе полимерных веществ первичными актами являются ионизация и возбуждение молекул, которые приводят к разрыву химических связей с образованием свободных радикалов. Такими

радикалами в ПВХ могут быть [5]:

1) радикалы, образованные разрывом связи C—H, ~CHCl—CH—CHCl~ и ~CH<sub>2</sub>—CCl—CH<sub>2</sub>~;

2) радикал, образованный разрывом связи C—Cl, ~CH<sub>2</sub>—CH—CH<sub>2</sub>~. Этот радикал по своему строению очень близок к радикалу, образующемуся в полиэтилене, и должен давать сигналы ЭПР с соответствующей сверхтонкой структурой [5].

Наличие в исследуемом соединении заметных количеств радикалов, образовавшихся в результате раз

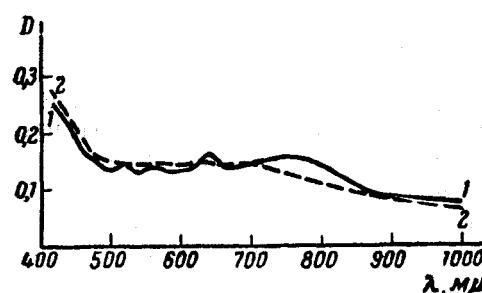


Рис. 4. Спектр поглощения пленки поливинилхлорида (толщина 180 мк), облученной в вакууме быстрыми электронами в течение:

1—5 мин.; 2—15 мин.; 3—20 мин.; 4—40 мин.

рыва связи C—Cl, давало бы наложение сверхтонкой структуры на линии остальных радикалов, что не наблюдалось в наших опытах; поэтому следует принять, что отщепление атомов хлора должно сопровождаться отщеплением эквивалентного количества атомов водорода с образованием двойной связи или поперечной связи между молекулами.

Спектр ЭПР порошка ПВХ, облученного при 77° К в вакууме быстрыми электронами (при плотности тока 0,6 мА/см<sup>2</sup>) в течение 10 мин. без размораживания, показывает в вакууме интенсивный сигнал, не

имеющий сверхтонкой структуры (рис. 6, а) с шириной линии 26 гс. Суммарные концентрации радикалов составляли  $\sim 5 \cdot 10^{18}$  радикалов на 1 г ПВХ. При размораживании образца в вакууме до комнатной температуры и хранении в течение часа интенсивность сигнала не изменяется. Хранение образца в течение недели в вакууме при комнатной температуре приводит к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР примерно в 6 раз. По-видимому, постепенно уменьшается количество радикалов в результате их рекомбинации.

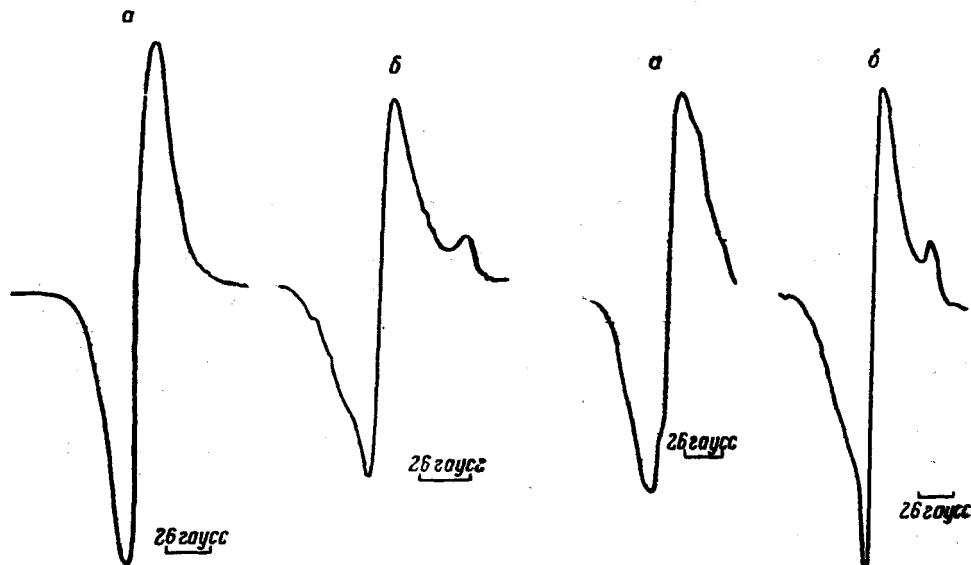


Рис. 6

Рис. 7

Рис. 6. Спектр ЭПР облученного порошка поливинилхлорида при 77° К: а — в вакууме, б — после выдержки на воздухе в течение 1 часа при комнатной температуре

Рис. 7. Спектр ЭПР облученного порошка поливинилхлорида на воздухе: а — при комнатной температуре, б — при 77° К

При соприкосновении образца с кислородом воздуха при комнатной температуре происходит быстрое уменьшение интенсивности сигнала и изменение его формы. Появляется сигнал, характерный для перекисных радикалов (рис. 6, б). Кислород воздуха, быстро диффундируя, очевидно, реагирует со свободными радикалами и дает перекисные радикалы типа  $[1] >\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow >\text{CHO}_2$ . С течением времени интенсивность сигнала ЭПР первичных и перекисных радикалов уменьшается. У образца, который длительное время находился на воздухе, остается только сигнал, характерный для перекисных радикалов.

Спектр ЭПР порошка ПВХ (облученного в тех же условиях, но хранившегося при 195° К на воздухе), полученный при комнатной температуре (рис. 7, а), показывает вначале довольно сильный сигнал с намечающимся расщеплением, интенсивность которого падает во времени с уменьшающейся скоростью. Приблизительно через 15 мин. скорость падения интенсивности сигнала приближается к постоянной величине. При температуре 77° К на воздухе (рис. 7, б) также наблюдаются довольно сильный сигнал и появление тонкой структуры; по-видимому, лучше разрешается сигнал, характерный для перекисных радикалов. При повторном размораживании и замораживании образца наблюдаются те же характерные спектры ЭПР, но с меньшей интенсивностью.

Прогревание облученных образцов ПВХ при 30 и 40° в течение часа на воздухе значительно ускоряет все явления, которые наблюдаются

ся при комнатной температуре. Последовательное прогревание образца в вакууме в течение 1 часа при 50°, 15 мин. при 60° и 15 мин. при 70° не приводит к каким-либо изменениям сигнала; дальнейшее нагревание при 80° в течение 15 мин. приводит к уменьшению интенсивности сигнала в 1,5 раза. В результате последующего нагревания при 90° (15 мин.) интенсивность сигнала падает до ~ 20% исходной, а после прогревания при 100° (15 мин.) — до ~ 5% без изменения формы сигнала.

Выдержка облученных образцов ПВХ при 77° К на воздухе в течение суток приводит к незначительному уменьшению интенсивности сигнала ЭПР и появлению сигнала перекисных радикалов.

Скорость рекомбинации и окисления радикалов повышается с повышением температуры. Для выяснения кинетики этих процессов требуются дальнейшие исследования.

### Выводы

Глубокие изменения молекулярной структуры ПВХ, облученного быстрыми электронами, заключаются в основном в отщеплении HCl и образовании двойных связей.

Можно предположить, что изменение окраски связано с процессами, проходящими с участием радикалов, наличие которых установлено методом электронного парамагнитного резонанса. Концентрация радикалов с течением времени уменьшается. В вакууме это уменьшение, по-видимому, можно объяснить рекомбинацией радикалов, в присутствии кислорода воздуха — реакцией кислорода со свободными радикалами с образованием перекисных радикалов. При нагревании скорость исчезновения свободных радикалов существенно возрастает, в то же время образуются хромофоры, вероятно, полиенового характера, которые усиливают окраску полимера.

Физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
22 II 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Chapiro, J. Chim. Phys., 53, 895, 1956.
2. C. Wippler, J. Polymer Sci., 29, 585—94, 1958.
3. B. A. Каргин, М. Н. Штединг, Химическая пром-сть, 3, 9, 1955.
4. В. Л. Карпов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1—5 июля 1955 г., М., 1955, стр. 3.
5. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 122, 1053, 1958.
6. E. J. Henley, A. Miller, Nucleonics, 9, 62, 1951.
7. А. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, Приборы и техника эксперимента, 1, 92, 1959.
8. A. Elliott, E. I. Ambrose, R. B. Temple, J. Chem. Phys., 16, 877, 1948; H. W. Thompson, P. Torkington, Trans. Faraday Soc., 41, 246, 1945; Proc. Roy. Soc., 184A, 21, 1945.
9. S. Narita, S. Ichinohe, S. Enomoto, J. Polymer Sci., 37, 273, 1959.
10. S. Krimm, C. I. Liang, J. Polymer Sci., 22, 95, 1956.
11. Применение спектроскопии в химии. ИЛ, М., 1959, стр. 209.

**CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF POLYVINYLCHLORIDE INDUCED BY  
IONIZING RADIATION**

**Z. S. Egorova, Yu. M. Malinskii, V. L. Karpov, A. E. Kalmanson,  
L. A. Blumenfeld**

**S u m m a r y**

The infrared spectra of polyvinylchloride (PVC) both irradiated with fast electrons and non-irradiated have been obtained.

Changes in the chemical structure of the irradiated PVC after exposure, taking place on storage in air and in vacuum at various temperatures have been investigated with the aid of absorption spectra in the visible region and electronic resonance.

As a result of the irradiation by fast electrons HCl is liberated and double bonds are formed.

Color changes occurring during the storage of irradiated PVC are associated with processes taking place with the participation of free radicals. The radical concentration diminishes with time with the concurrent formation of chromophores, evidently of a polyene nature. The reactions are accelerated on elevating the temperature. In vacuum recombination of the radicals probably takes place and in the presence of atmospheric oxygen, reaction of macroradicals with the oxygen to form peroxide radicals.