

УДК 678.01:535.34

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
НА СТРУКТУРУ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

***Н. А. Словохотова, Г. К. Садовская, Л. А. Васильев,
В. А. Каргин***

Настоящая работа была поставлена с целью изучения инфракрасной (ИК) спектроскопией тех структурных изменений, которые происходят в поливинилхлориде (ПВХ) при действии на него ионизирующих излучений. Облучение пленок ПВХ производили в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) при комнатной температуре и температуре жидкого азота на электронно-ускорительной трубке (напряжение ускоряющего поля 200 кв). ИК-спектры записывали на ИК-спектрофотометре УР-10.

Характер изменений, наблюдаемых в ИК-спектре облученного ПВХ, по сравнению со спектром исходного полимера, существенно зависит от температуры облучения (см. рисунок). Облучение при температуре жидкого азота дозой 800 Мрад ведет к снижению интенсивности полос в области 638 и 615 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям связей C—Cl в изотактической и синдиотактической последовательности мономерных единиц соответственно [1]. Причем полоса 638 см^{-1} , относящаяся к менее устойчивой изотактической структуре, исчезает при указанной дозе. Это говорит о том, что радиационные процессы протекают прежде всего в тех областях полимера, где конформация его цепей наименее стабильна. Облучение при 20° ведет к гораздо более сильному уменьшению интенсивности этих полос.

В спектре облученных образцов наблюдается также снижение интенсивности всех полос в области 900 — 1430 см^{-1} , относящихся к деформационным колебаниям связей CH, и заметно меняется контур этих полос: три полосы в области 1220 — 1330 см^{-1} сливаются в одну очень широкую полосу со сложным контуром; размытый максимум этой новой полосы 1250 — 1300 см^{-1} с увеличением дозы и температуры облучения все более смещается к 1300 см^{-1} , где лежат полосы плоскостных деформационных колебаний CH у двойной связи в транс-дизамещенных этилена [2]. Интенсивность плеча указанной полосы в области 1378 см^{-1} — в области, где лежат полосы поглощения плоскостных деформационных колебаний групп CH_3 —, растет с увеличением дозы и температуры облучения.

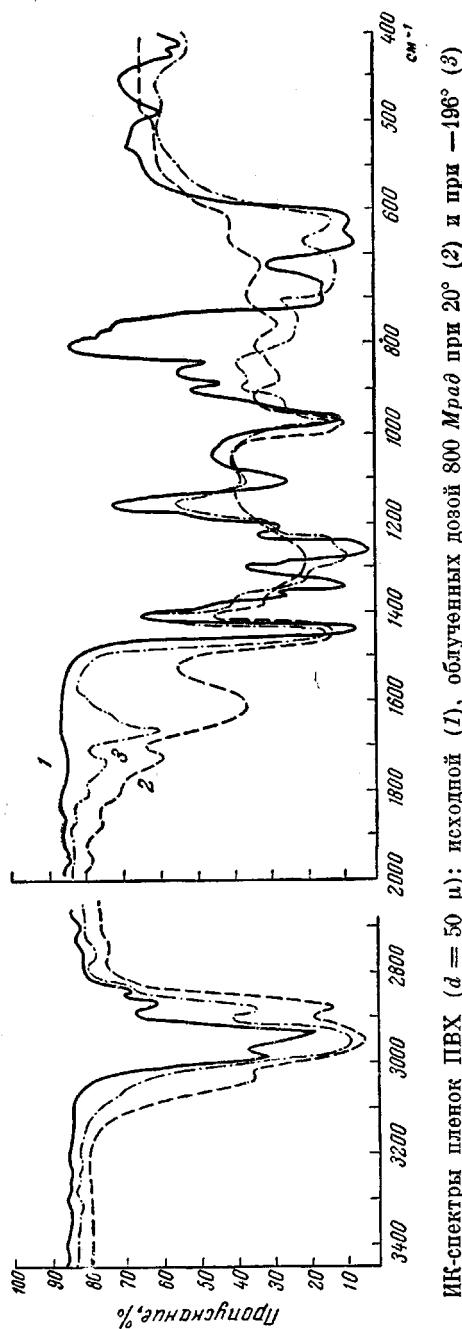
Вместо четырех полос 2967 , 2920 , 2850 и 2820 см^{-1} в спектре исходного полимера, относящихся к валентным колебаниям связей CH, в спектре облученного ПВХ наблюдаются более интенсивные полосы в области 2870 , 2930 — 2960 и 3030 см^{-1} . Очевидно, они соответствуют валентным колебаниям связей CH в новых ненасыщенных структурах, возникающих в ПВХ при облучении, причем полоса 3030 см^{-1} приписывается колебаниям $=\text{CH}=$ как в олефинах, так и в ароматических структурах [2]. В спектре ПВХ, облученного дозой 800 Мрад при -196° , появляется полоса с максимумом 1660 см^{-1} и небольшим плечом в длинноволновой области.

Появление этой полосы говорит об образовании одиночных *цис*-виниленовых двойных связей в полимере, ибо в этой области лежит соответствующая полоса в спектре *цис*-изомера кротилхлорида [3]. Кроме того, этому же типу связей соответствует полоса поглощения в области 750—796 см^{-1} [2], также появляющаяся в спектре облученного ПВХ. При облучении в ПВХ возникают и *транс*-виниленовые двойные связи, об их образовании свидетельствует появление в спектре облученного ПВХ полосы в области 972 см^{-1} , которая относится к вне-плоскостным деформационным колебаниям связей CH в таких группах [2]. Эта полоса маскируется полосой в области 965 см^{-1} , имеющейся в спектре исходного ПВХ и относящейся к деформационным колебаниям групп CH₂ [1]. Однако после бромирования облученного ПВХ полоса 970 см^{-1} в его спектре исчезает, снижается интенсивность и других полос, относящихся к двойным связям. Это доказывает справедливость данного здесь отнесения полос.

При облучении ПВХ при низких температурах у полосы 972 см^{-1} наблюдается плечо в области 940—925 см^{-1} . В этой области лежат полосы поглощения, относящиеся к концевым двойным связям CH=CHCl [4], CCl=CHCl [5] и R_rCH=CH₂, где R_r — галоидированный радикал [4, 6]. Полоса 920 см^{-1} была замечена в ИК-спектрах низкомолекулярных фракций ПВХ и отнесена к винильным группам [7].

После бромирования облученной пленки ПВХ в ее спектре поглощение в области 925—940 см^{-1} уменьшается незначительно, в то время как поглощение в области 970 см^{-1} исчезает полностью, интенсивность же поглощения в области 1660—1600 см^{-1} снижается, и максимум его сдвигается в область 1640—1610 см^{-1} , где лежат полосы сопряженных двойных связей, а также двойных связей, к которым непосредственно присоединен атом талоида [2].

Известно, что именно такого типа галоидопроизводные алkenов обладают пониженной реакционноспособностью, в частности, в таких реакциях, как галоидирование двойной связи. Это дает право считать, что в поглощение в области 920—940 см^{-1} делают вклад все три указанных выше типа концевых двойных связей.



ИК-спектры пленок ПВХ ($d = 50 \mu$): исходной (1), облученной (2) и облученной дозой 800 Мрад при 20° (2) и при -196° (3)

При облучении ПВХ при комнатной температуре в его спектре можно наблюдать постепенное увеличение длинноволнового плеча полосы 1660 см^{-1} и смещение ее максимума в длинноволновую область. Это говорит об образовании сопряженных двойных связей в облученном ПВХ. Об этом же свидетельствует рост интенсивности полосы 970 см^{-1} и появление у нее плеча в области $980-990\text{ см}^{-1}$, которое соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям связей СН в сопряженных цепочках, состоящих из двух или трех двойных связей [8]. В то же время плечо в области $940-920\text{ см}^{-1}$ уменьшается в интенсивности и при дозе 800 Мрад исчезает совсем. Наряду с этим появляется новая полоса 870 см^{-1} , а интенсивность широкой полосы $790-750\text{ см}^{-1}$ уменьшается и в этой области возникает более узкая полоса с четким максимумом у 755 см^{-1} .

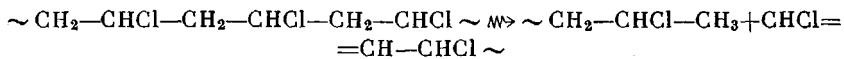
Полосы в области 750 и 880 см^{-1} наблюдались также в спектре пиролизованного ПВХ и были отнесены к возникающим при пиролизе ароматическим структурам [9]. Такое отнесение согласуется также с неполным исчезновением полосы $970-750\text{ см}^{-1}$ в спектре облученной пленки после ее бромирования.

Ранее было установлено [10], что одним из основных процессов, протекающих в ПВХ при облучении, является его дегидрохлорирование с образованием двойных связей. Этот же вывод следует из наблюдающегося в ИК-спектре облученного ПВХ уменьшения интенсивности полос, соответствующих связям СН и ССl, и появления полос, относящихся к двойным связям. Поскольку полосы, относящиеся к двойным связям, наблюдаются в спектре ПВХ облученного при -196° и измеренного без промежуточного разогрева при -130° , то, следовательно, отрыв молекулы HCl от цепи полимера происходит практически в один акт.

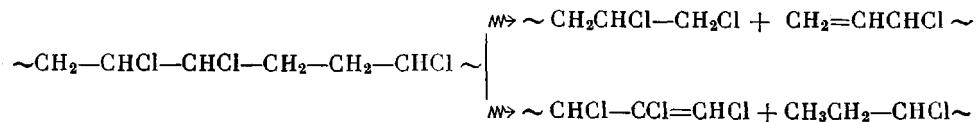
Радиационный выход двойных связей зависит от температуры облучения. При низкой температуре образуются одиночные двойные связи, в то время как при комнатной температуре реакция дегидрохлорирования имеет цепной характер и в результате нее образуются системы сопряженных двойных связей.

В работе [11] было высказано предположение, что инициирующими центрами процесса цепного дегидрохлорирования при пиролизе ПВХ являются двойные связи. Подтверждением этой гипотезы могут служить результаты опытов по пиролизу исходных и облученных образцов ПВХ. ИК-спектр необлученного ПВХ, пиролизованного в вакууме при 180° в течение 4 час., практически совпадает со спектром исходного ПВХ. Однако пиролиз в тех же условиях в течение 1 часа образцов ПВХ, предварительно облученных при -196° дозой 400 Мрад , ведет к дальнейшему изменению его спектра: уменьшается интенсивность полос, соответствующих связям ССl и СН, увеличивается интенсивность полос, относящихся к двойным связям и особенно к сопряженным двойным связям. Все это свидетельствует о дальнейшем протекании дегидрохлорирования полимера.

Появление в спектре полос, соответствующих концевым двойным связям и метильным группам, говорит о том, что при облучении происходит разрыв главной цепи полимера:



Такой разрыв легче должен происходить в местах нарушения регулярности цепи, например, при присоединениях «голова к голове»:



Одной из причин низкого радиационного выхода спивок [10] при облучении ПВХ может быть идущий одновременно процесс деструкции полимера.

Увеличение дозы облучения ПВХ до 800 *Мрад* при 20° ведет к исчезновению концевых двойных связей, но количество метильных групп продолжает увеличиваться и одновременно увеличивается количество сопряженных двойных связей и появляются ароматические системы. Это наводит на мысль, что исчезновение образующихся при разрыве главной цепи полимера концевых двойных связей связано с возникновением сопряженных систем и с образованием циклов.

Выводы

Исследование ИК-спектров облученного ПВХ показало, что при облучении происходит дегидрохлорирование этого полимера с образованием виниленовых двойных связей, разрыв главной цепи полимера с образованием концевых двойных связей и метильных групп, а также образованием ароматических циклов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. S. K r i m m, V. E. F o l t, J. J. S h i p m a n, J. Polymer Sci., A1, 2621, 1963.
2. Л. Б е л л а м и, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. ин. лит., 1963.
3. L. F. H a t c h, S. S. N e s b i t t, J. Amer. Chem. Soc., 72, 727, 1950.
4. R. E. K i t s o n, Analyt. Chem., 25, 1470, 1953.
5. L. F. H a t c h, J. J. D' A m i c o, E. V. R u h n k e, J. Amer. Chem. Soc., 74, 123, 1952.
6. J. T. M o u n a r d, W. E. M o c h e l, J. Polymer Sci., 13, 251, 1954.
7. J. Alain, Pham - Quong, Compt rend., 256, 165, 1963.
8. N. Ahlers, R. A. Brett, N. C. Mc Taggart, J. Appl. Chem., 3, 433, 1953.
9. R. R. Stromberg, S. Straus, B. Y. Achhamer, J. Res. Nat. Bur. Standards, 60, 147, 1958.
10. A. Ch a p i r o, J. chem. phys., 53, 895, 1956.
11. B. B a u m, J. H. W a r t m a n, J. Polymer Sci., 28, 537, 1958.

THE ACTION OF FAST ELECTRONS ON THE STRUCTURE OF POLYVINYLCHLORIDE

N. A. Slovokhotova, G. K. Sadovskaya, L. A. Vasilev,
V. A. Kargin

Summary

The IR spectra of PVC specimens irradiated in vacuum by fast electrons at -196° and 20° have been investigated. It has been shown that the irradiation is associated with dehydrochlorination leading to the formation of *cis*- and *trans*-vinylene bonds, both isolated and conjugated. Terminal double bonds and methyl groups arise from main chain fracture. Irradiation at 20° causes the appearance of aromatic systems in the polymer. The nature of the structural changes depends on the irradiation temperature. The mechanisms of the processes occurring in the irradiation of PVC are discussed.