

УДК 541(64+15)

**ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ПОВЕДЕНИЕ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ γ -ОБЛУЧЕНИИ**

***Крылова С. В., Овчинников Ю. В., Куликова А. Е.,
Павлинов Л. И., Литвинов Н. Р., Лютова Т. М.***

Изучено влияние природы пластификаторов (сложные эфиры фталевой кислоты) на поведение ПВХ при γ -облучении. Показано, что в системах ПВХ – пластификатор последний оказывает существенное влияние на радиационно-химические изменения в ПВХ. Установлено, что при облучении пластифицированного ПВХ полимер подвергается меньшим структурным изменениям в тех системах, в которых более легко разрушается пластификатор.

Ранее было показано [1], что пластификаторы (сложные эфиры органических кислот) при действии γ -лучей претерпевают химические превращения, которые значительно ускоряются в присутствии ПВХ [2]. По влиянию пластификаторов на физико-химические свойства ПВХ при действии γ -лучей отсутствуют какие-либо систематические исследования. Данная работа и посвящена этим целям.

Объектами исследования являлись образцы пластифицированных ПВХ-пленок, полученных как указано в [2]. В качестве пластификаторов использовали диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), дидецилфталат (ДДФ), дидодецилфталат (ДДДФ), бутилбензилфталат (ББФ).

ПВХ ($M=68 \cdot 10^3$) получали методом суспензионной полимеризации из мономера чистоты 99,99%. Во всех исследованных системах соотношение полимера к пластификатору составляло (вес.%) 2 : 1.

Для стабилизации ПВХ при изготовлении образцов пленок применяли смесь стеарата кальция и цинка в количестве 2 вес.% по отношению к смеси ПВХ – пластификатор. Исследуемые образцы пленок и пластификаторов облучали источником Co^{60} мощностью 900 рад/сек дозой 5–50 Мрад.

Пластификаторы выделяли из пленок экстракцией смесью диэтилового эфира и метанола (1 : 1) и определяли в них количество карбоксильных групп, образующихся при радиолизе, по методике [1]. Определение содержанияmonoалкиловых эфиров и фталевой кислоты в пластификаторах проводили непосредственным метилированием diazometanom с последующим хроматографированием на приборе «Цвет-4». Условия хроматографирования: стеклянная колонка (100×0,3 см) с 2% SE=30 (силиконовый каучук) на целике 545, скорость азота 60 мл/мин, температура колонки при определении фталевой кислоты 140°, для monoэтилфталата 150°, для монобензил- и монооктилфталатов 200°. Monoалкиловые эфиры, используемые для идентификации и исследования, синтезировали путем взаимодействия эквимольных количеств фталевого ангидрида и соответствующих спиртов. В ПВХ, оставшемся после экстракции пластификатора из пленок, определяли содержание гель-фракций.

ИК-спектры поглощения * снимали на спектрофотометре UR-20. Для снятия спектров использовали образцы, полученные переосаждением ПВХ метанолом из раствора в циклогексаноне.

Цвет пленок характеризовали интегральной оптической плотностью $\Delta\Sigma D$ в видимой области спектра отражения, определяемой на спектрофотометре СФ-10.

* Авторы выражают благодарность Э. Г. Померанцевой за снятие и обсуждение ИК-спектров облученного ПВХ.

Интенсивность окраски пленок после γ -облучения характеризовали разницей $\Delta\Sigma D = \Sigma D_2 - \Sigma D_1$, где ΣD_1 – сумма оптических плотностей при 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 и 750 нм до облучения; ΣD_2 – то же, после γ -облучения.

Глубина окраски образца усиливается при увеличении $\Delta\Sigma D$. Светопропускание ПВХ-пленок определяли на фотоэлектрическом калориметре-нефелометре ФЭК-56 с использованием зеленого светофильтра.

На рис. 1–4 представлены результаты исследований, иллюстрирующие влияние γ -лучей на ПВХ в присутствии пластификаторов.

Известно, что в присутствии кислорода воздуха при облучении чистого ПВХ в последнем протекают окислительные процессы [3] с образованием гидроперекисных групп. В ИК-спектрах облученных образцов ПВХ в области 1670–1750 см^{-1} наблюдается полоса поглощения при 1720 см^{-1} , относящаяся к поглощению карбонильных групп, появление которых в полимере, вероятно, обусловлено разложением полимерных гидроперекисей.

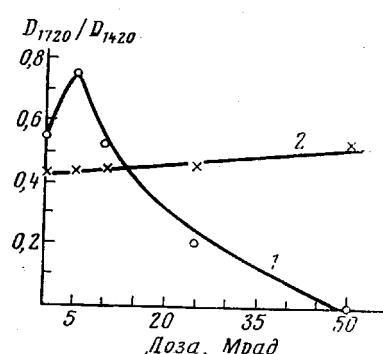


Рис. 1

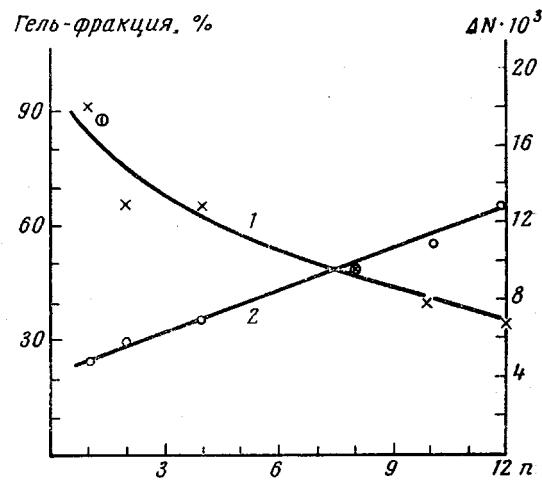


Рис. 2

Рис. 1. Изменение относительной интенсивности карбонильной полосы (1720 см^{-1}) в ПВХ в зависимости от дозы облучения: 1 – ПВХ без пластификатора; 2 – ПВХ + ДОФ

Рис. 2. Изменение содержания гель-фракции в ПВХ (1) и карбоксильных групп в пластификаторах ΔN (моль/моль пластификатора) (2) в зависимости от количества групп CH_2 в спиртовой части сложных эфиров n . Доза облучения 50 Мрад

Из рис. 1 следует, что количество карбонильных групп в ПВХ возрастает до дозы облучения 5 Мрад, однако при дальнейшем увеличении дозы облучения их содержание монотонно уменьшается. Первоначальное увеличение карбонильных групп в ПВХ можно объяснить тем, что при небольших дозах облучения окисление полимера протекает быстрее, чем идет реакция элиминирования хлористого водорода [3], т. е. окислительные процессы являются определяющей стадией. Что касается причин резкого уменьшения числа карбонильных групп с увеличением дозы облучения, этот вопрос еще не ясен и требует дальнейших исследований.

Наряду с этим имеет место образование других реакционноспособных групп, а также макрорадикалов [4, 5]. Вместе с тем, при высоких дозах облучения образуется свитый полимер. Образование поперечных связей возможно за счет межмолекулярного взаимодействия макрорадикалов с двойной связью, межмолекулярного дегидрохлорирования, рекомбинации макрорадикалов, а также межмолекулярного диенового синтеза. По всей вероятности, в этом случае довольно быстро исчерпываются активные

центры, которые могут служить источником окислительных процессов, а направление самого процесса смещено в сторону структурирования. Поэтому по изложенной выше причине при дозе 50 Мрад количество гель-фракции, образующейся в полимере, составляет 92%.

Качественно иную картину мы наблюдаем для пластифицированного ПВХ. Здесь количество карбонильных групп возрастает с увеличением дозы облучения (рис. 1, кривая 2). Исходя из литературных данных и результатов нашего исследования, можно предложить следующую схему образования соединений, ответственных за появление групп $C=O$ в ПВХ в присутствии пластификаторов.

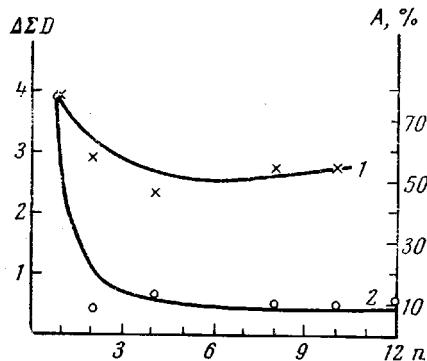


Рис. 3

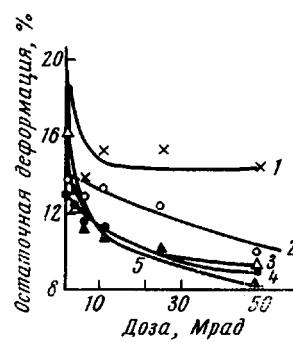
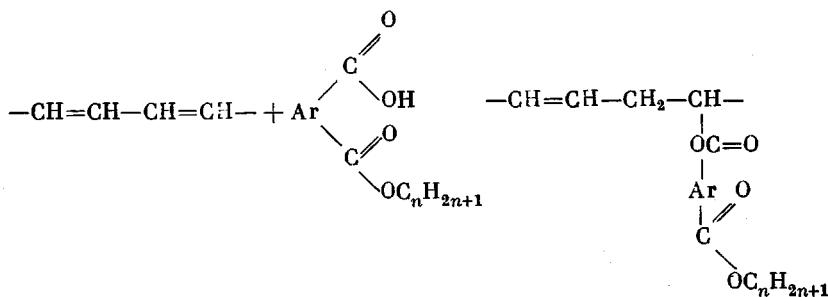


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость изменения интегральной оптической плотности пленок ΔD (1) и их светопропускания A (2) при дозе 10 Mrad в сравнении с исходными от содержания групп CH_2 в спиртовой части сложных эфиров n

Рис. 4. Изменение остаточной деформации пластифицированных пленок в зависимости от дозы облучения. Пластификаторы: 1 – ДДДФ, 2 – ДДФ, 3 – ДОФ, 4 – ДБФ, 5 – ДМФ

При γ -облучении пластифицированного ПВХ деструкции подвергается как полимер, так и пластификатор. В результате разложения эфиров фталевой кислоты образуютсяmonoалкиловые эфиры, которые, взаимодействуя с двойными связями дегидрохлорированного ПВХ по схеме



приводят к полимерным продуктам, содержащим C=O-группы.

Ранее нами было показано [1], что при γ -облучении эфиров фталевой кислоты их стойкость зависит от длины спиртового радикала, уменьшаясь по мере его увеличения. Подобная закономерность имеет место и в том случае, когда пластификатор является составной частью системы полимер — пластификатор. Подтверждением сказанного может служить рис. 2, из которого следует, что с увеличением длины спиртовой части увеличивается содержание карбоксильных групп в экстрагированном пластификаторе. Более стоек к действию γ -лучей оказался ДМФ, менее стоек ДДДФ и, особенно, ББФ. Изменение числа карбоксильных групп в последнем

составляет $18,5 \cdot 10^{-3}$ моль/моль пластификатора (на рис. 2 не представлено).

Известно [6, 7], что в сложных эфирах, полученных на основе низших спиртов, при γ -облучении в первую очередь разрывается связь углерод — алcoxигруппа (C—OR). Увеличение разветвленности или длины цепи, равно как и замещение атома водорода на фенильную группу в спиртовой части молекулы, приводит к увеличению вероятности разрыва связи кислород — алкил (R—O). Данный экспериментальный факт, а также отмеченная выше особенность радиолиза пластификаторов дает основание предположить уменьшение энергии разрыва связи C—O с увеличением длины спиртового остатка эфира.

С целью подтверждения вышеупомянутой точки зрения нами была проведена оценка изменения прочности эфирных связей C—O при увеличении длины спиртового остатка в сложном эфире. Неизвестные данные о прочности эфирных связей в рассматриваемых диалкилфталатах были оценены путем моделирования процесса разрыва этих связей разрывами соответствующих связей в более простых модельных соединениях. Данный способ расчета основывается на известных представлениях теорий подобия [8].

При определении прочности модельных связей R_1-R_2 применялись описанные в [8, 9] линейные корреляционные зависимости, содержащие определенные для групп R_1 и R_2 обобщенные параметры ε_1 и ε_2 , и постоянный параметр λ , характеризующий тангенс угла наклона соответствующей прямой: $D_{R_1-R_2} = \lambda \varepsilon_1 \varepsilon_2$.

Оцененное таким способом относительное изменение энергии разрыва эфирных связей в диалкилфталатах с увеличением количества CH₂-групп в алкилрадикале представлено в табл. 1.

Как показывают результаты расчета, энергия отрыва предельных углеводородных радикалов по месту эфирной связи асимптотически уменьшается при увеличении в них числа углеродных атомов. В случае отрыва алкооксирадикалов такую же тенденцию можно наблюдать лишь на двух примерах, так как для расчета энергии отрыва оксирадикалов с углеводородной частью больше C₂H₅-группы отсутствуют необходимые исходные данные [8, 9]. Однако можно полагать, что ситуация здесь подобна той, которая наблюдается при разрыве C—C-связей в гомологическом ряду *n*-парафинов. При увеличении числа углеродных атомов от двух до бесконечности энергия разрыва связи асимптотически уменьшается от 84,8 (этан [8, 9]) до 72 ккал/моль (полиэтилен [10]). Аномально низкую энергию отрыва бензильного радикала (табл. 1) следует связывать со стабилизацией этого радикала за счет сопряжения неспаренного электрона с π -электронной системой ароматического ядра.

Обращают на себя внимание два интересных и вместе с тем очень важных момента: во-первых, пластификаторы оказывают существенное влияние на радиационно-химические изменения в самом ПВХ; во-вторых, наблюдается четкая антибатность в ходе кривых 1 и 2 (рис. 2), отражающих γ -стойкость полимера и пластификатора. Последний факт явно свидетельствует о том, что при облучении пластифицированного ПВХ полимер подвергается меньшим структурным изменениям в тех системах, в которых более легко разрушается пластификатор. Действительно, как видно из рис. 2, эффективность образования гель-фракции в ПВХ зависит от природы пластификатора. Пластификатор выступает в роли защищающего агента-антирада. Заметно эффективнее защищают ПВХ дидодецилфталат (34% гель-фракции), а также бутилбензилфталат (2% гель-фракции), т. е. сложные эфиры с длинной углеводородной частью, более легко разрушающиеся при γ -радиации. Глубокие физико-химические процессы протекают в ПВХ в присутствии диметилфталата (92% гель-фракции), который является самым стойким к γ -облучению из числа исследованных пластификаторов.

Защитная роль пластификаторов сводится не только к уменьшению суммарной энергии облучения, приходящейся на ПВХ при разбавлении

Таблица 1

Моделирование изменения энергии разрыва эфирных связей в диалкилфталатах в зависимости от размеров алкилрадикала

Разрыв связи в исходной молекуле	Разрыв связи в модели	<i>D</i> , ккал/моль	
		расчет	эксперимент
Отрыв оксирадикала			
	C6H5CO-OCH3	94,1 [9]	90±5 [11]
	C6H5CO-OC2H5	89,9 [9]	88±5 [11]
Отрыв алкилрадикала			
	CH3COO-CH3	90,6 [9]	-
	CH3COO-C2H5	88,0	-
	CH3COO-n-C3H7	84,4	-
	CH3COO-iso-C3H7	83,8	-
	CH3COO-n-C4H9	83,1	-
	CH3COO-tret-C4H9	82,5	-
	CH3COO-n-C5H11	83,1	-
	CH3COO-CH2C6H5	68,9	-

системы пластификатором. По-видимому, происходит процесс переноса части энергии возбуждения от молекул полимера к молекулам пластификатора. При этом, если возбужденные уровни молекул пластификатора окажутся выше их потенциала диссоциации, происходит разрушение пластификатора.

Исходя из данной концепции, следует, что пластификаторы, легко подвергаемые радиолизу, должны лучше защищать полимер от радиационных эффектов. Рассмотренный механизм защиты известен под названием защиты типа жертвы [7].

В данном случае часть молекул пластификатора, осуществляя защиту ПВХ, разрушается, как видно из табл. 2, с образованием главным образомmonoалкиловых эфиров фталевой кислоты. При этом ББФ разлагается с образованием преимущественно монобутилового эфира. Monoалкиловые эфиры оказались γ -стойкими соединениями и не разлагаются при высоких дозах облучения (табл. 3).

Можно полагать, что повышенная γ -стойкость эфиров фталевой кислоты с высокой исходной кислотностью, обнаруженная в [1], обусловлена накоплением в них monoалкиловых эфиров. Защищающее действие последних осуществляется, по всей вероятности, за счет сопряжения свободной электронной пары карбоксильного иона с ароматическим ядром.

Таблица 2

Содержание продуктов кислотного характера, образующихся
при радиолизе эфиров фталевой кислоты

Эфир фталевой кислоты	Кислотное число до облуче- ния	Содержание моноалкиловых эфиров и кислот после облучения дозой 50 Мрад		
		кислотное число	моноалкиловый эфир фта- левой кислоты, вес. %	фталевая кислота, вес. %
ДЭФ	1,12	1,42	0,43	0,03
ДВФ	0,27	1,84	0,56	0,06
ББФ	1,46	7,21	1,94 (монаобутиловый) 0,03 (монаобензиловый)	0,06
ДОФ	0,33	2,34	0,65	0,01

Таблица 3

γ -Стойкость моноалкиловых эфиров фталевой кислоты

Моноалкиловый эфир	Доза, Мрад					
	0	50	100	0	50	100
	кислотное число			содержание моноалкилового эфира, вес. %		
Монометилфталат	326	325	326	97,6	97,6	97,1
Моноэтилфталат	308	308	306	90,7	90,7	90,2
Монообензилфталат	220	220	221	93,4	93,3	93,3
Монооктилфталат	180	179	178	97,4	97,2	97,4

Далее, анализируя результаты эксперимента по влиянию пластификаторов на поведение ПВХ при γ -облучении, нельзя не отметить и то обстоятельство, что рассеяние энергии ароматическим кольцом фталатов не имеет первостепенного значения в защите полимера. Если бы основной вклад в защиту ПВХ вносило рассеяние энергии возбуждения за счет сопряженных связей ароматического кольца фталатов, то следовало бы ожидать противоположного эффекта — лучшими защитными веществами должны являться низшие фталаты, так как с уменьшением молекулярной массы увеличивается относительная доля сопряженных связей в молекуле фталата.

Влияние пластификаторов на радиационную стойкость ПВХ находит свое выражение в изменении цвета и прозрачности материала. Как следует из рис. 3, после γ -облучения более интенсивно окрашены образцы пластифицированных ПВХ-пленок в присутствии низших фталатов, менее — в присутствии высших фталатов, что хорошо согласуется с данными по деструкции ПВХ в присутствии пластификаторов. Наиболее глубокие структурные изменения характерны для ПВХ в присутствии ДМФ (92% гель-фракции), и соответственно для этой системы более резко выражено изменение интегральной оптической плотности ($\Delta\Sigma D=3,89$) и прозрачности (86%).

На основании рассмотренных выше результатов мы приходим к важному в практическом отношении выводу. При создании γ -стойких материалов на основе пластифицированного ПВХ, в которых предусматривается минимальное структурное изменение полимерного компонента, целесообразно использовать пластификаторы, склонные к γ -деструкции. С другой стороны, если ставится задача осуществить модификацию пластифицированного ПВХ, которая в основном достигается за счет изменения структуры ПВХ, то предпочтение следует отдать пластификаторам, стойким к действию γ -лучей. Высказанная точка зрения нами была проверена на пластифицированных пленках при изучении задержанной остаточной

деформации $\varepsilon_{ост}$, которая является одной из структурно-чувствительных характеристик пластифицированного ПВХ [12]. Из рис. 4 можно видеть, что $\varepsilon_{ост}$, сохраняющаяся в образцах пластифицированного ПВХ после снятия деформирующих усилий, как и следовало ожидать, уменьшается с увеличением дозы облучения, поскольку возрастает доля сшитого полимера (гель-фракция), и материал приобретает более высокие упругие свойства. При этом наиболее заметный эффект в уменьшении $\varepsilon_{ост}$ наблюдается для тех пленок, в состав которых входят γ -стойкие пластификаторы.

Таким образом, знание физико-химических процессов, протекающих в системе ПВХ – пластификатор при γ -облучении, позволяет направленно выбирать пластификаторы для создания γ -стойких материалов на основе ПВХ, равно как и материалов, легко модифицируемых путем радиации.

Поступила в редакцию
25 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Крылова, А. Е. Куликова, Ю. В. Овчинников, С. М. Берлянт, Пласт. массы, 1973, № 1, 16.
2. С. В. Крылова, А. Е. Куликова, Ю. В. Овчинников, Т. М. Лютова, С. М. Козенко, Пласт. массы, 1976, № 5, 23.
3. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972, стр. 70, 202.
4. Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Химия высоких энергий, 5, 364, 1971.
5. Р. И. Паэда, Г. В. Пурванецкас, Н. В. Каравялек, Научные труды высших учебных заведений ЛитССР, Химия и химическая технология, т. 12, 1970, стр. 125.
6. A. S. Newton, J. Phys. Chem., 61, 1485, 1957.
7. Р. Болт, Дж. Кэррол, Действие радиации на органические материалы, Атомиздат, 1965, стр. 56, 93.
8. L. A. Errede, J. Phys. Chem., 64, 1031, 1960.
9. А. Е. Степаньян, Ю. Г. Папулов, Е. П. Краснов, Г. А. Кураков, Высокомолек. соед., А14, 2033, 1972.
10. L. A. Wall, SPE Journal, 9, 1031, 1960.
11. J. A. Kerr, Chem. Revs., 66, 465, 1966.
12. Б. Ф. Теплов, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б10, 239, 1968.

THE EFFECT OF PLASTISIZERS ON THE BEHAVIOR OF POLYVINYL CLORIDE SUBJECTED TO γ -IRRADIATION

*Krylova S. V., Ovchinnikov Yu. V., Kulikova A. E., Pavlinov L. I.,
Litvinov N. P., Lyutova T. M.*

Summary

The effect of the nature of plastisizers (phthalates) on the behavior of PVC under γ -irradiation is studied. It is shown that in the systems: PVC – plastisizer, the latter considerably affects the radiation – chemical transformations in PVC. It is found that under the irradiation of plastisized PVC, the polymer is subjected to less structural variations in those systems, where plastisizer more easily undergoes to degradation.
