

ДЕЙСТВИЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА СТРУКТУРУ  
ПОЛИСТИРОЛА

*Н. А. Словохотова, З. Ф. Ильчева, В. А. Каргин*

Как известно, в полистироле при действии на него ионизирующих излучений преобладающим процессом является спшивание [1]. Однако механизм процессов, идущих при облучении в полистироле, до сих пор не ясен. В нашей работе мы пытались на основании спектроскопических исследований выяснить характер структурных изменений в полистироле при облучении его быстрыми электронами.

Экспериментальная часть

Облучение пленок полистирола проводили в вакууме ( $10^{-4}$  мм рт. ст.) при комнатной температуре на электронно-ускорительной трубке. Напряжение ускоряющего поля трубы было 200 кв. Электронные спектры измеряли на спектрометре СФ-4. Инфракрасные спектры записывали на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре Н-800 в области от 2000 до  $450\text{ cm}^{-1}$ .

Были исследованы образцы аморфного полистирола, полученного радикальной полимеризацией, с мол. весом 600 000 и 1 300 000 (мол. вес определяли методом светорассеяния), а также образцы изотактического кристаллического полистирола. Для очистки от мономера и фракций с низким молекулярным весом полистирол несколько раз переосаждали метиловым спиртом из раствора в толуоле. Пленки полистирола готовили из раствора полимера в толуоле. Для полного удаления растворителя полученные пленки сушили в высоком вакууме ( $10^{-4}$  мм рт. ст.).

Обсуждение результатов

Инфракрасный спектр кристаллического изотактического полистирола рис. 1, б и 2; а) существенно отличается от спектра аморфного атактиче-

Полистирол	Положение максимумов полос поглощения, $\text{cm}^{-1}$
Атактический	1376 1314 1070 945 906 840 540 1328 965 981
Изотактический	До облучения 1367 1314 1050 965 917 840 562 1328 1083 981
То же	После облучения дозой 2500 Мрад 1367 1328 1070 965 903 840 548

ского полистирола (рис. 1, в и 2, б), что было уже отмечено в других работах [2, 3].

В таблице приведены те полосы поглощения, в положении и интенсивности которых наблюдается наиболее значительная разница в инфракрасных спектрах аморфного и кристаллического полистиролов.

Дублет в области  $1314-1328 \text{ см}^{-1}$  имеется в спектрах атактического и изотактического полистиролов. Однако соотношение интенсивностей

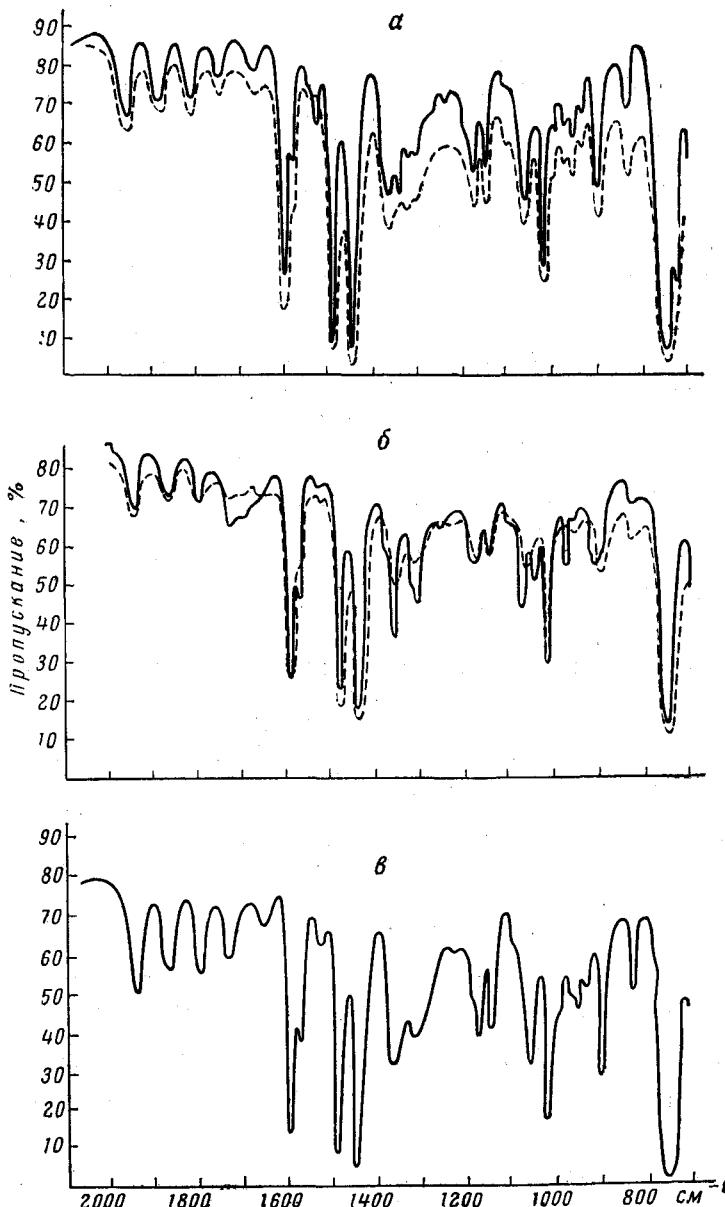


Рис. 1. Инфракрасные спектры:  
 а — атактического полистирола (мол. вес 1 300 000,  $d = 45 \mu\text{м}$ ), необлученного (сплошная кривая) и облученного дозой 2500 Мрад (пунктир)  
 б — изотактического полистирола ( $d = 30 \mu\text{м}$ ), необлученного (сплошная кривая) и облученного дозой 2500 Мрад (пунктир)  
 в — атактического полистирола (мол. вес 600 000,  $d = 45 \mu\text{м}$ )

компонент этого дублета разное: в спектре атактического полистирола интенсивность обоих компонент этого дублета почти одинаковая, в спектре же кристаллического изотактического полистирола интенсивнее компонента  $1314 \text{ см}^{-1}$ . В спектре облученного изотактического полистирола

в этой области наблюдается широкая полоса с максимумом  $1328 \text{ см}^{-1}$ . В триплете  $945, 965, 982 \text{ см}^{-1}$ , в спектре атактического полистирола наиболее интенсивна компонента  $965 \text{ см}^{-1}$ , в спектре же кристаллического полистирола наблюдается дублет  $965, 981 \text{ см}^{-1}$ , причем компонента дублета  $981 \text{ см}^{-1}$  является более интенсивной; при облучении же кристаллического полистирола эта компонента исчезает и остается лишь слабая полоса  $965 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность полосы  $840 \text{ см}^{-1}$  в спектре атактического полистирола больше, чем в спектре кристаллического полистирола, при облучении интенсивность ее в спектре растет, но меняется также и контур полосы, о чем будет сказано ниже. Для оценки кристалличности полистирола Покровский и Волькенштейн [3] рекомендуют пользоваться полосой поглощения  $770 \text{ см}^{-1}$ , которая наблюдается в спектре полистирола как плечо у очень интенсивной полосы  $760 \text{ см}^{-1}$ . Однако мы наблюдали эту полосу и в спектрах атактического полистирола, который не

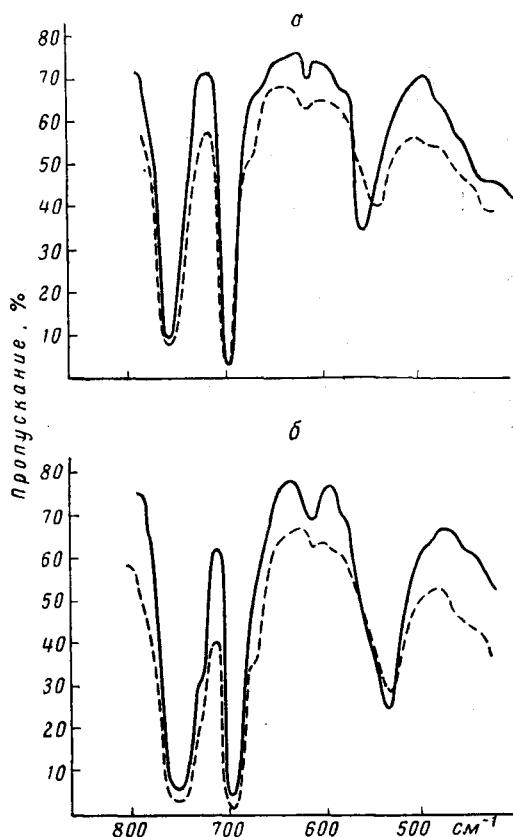


Рис. 2. Ифракрасный спектр полистирола в области  $800-450 \text{ см}^{-1}$ , необлученного (сплошная кривая) и облученного дозой  $2500 \text{ Мрад}$  (пунктир):

*a* — изотактического ( $d = 30 \text{ мк}$ ); *б* — атактического ( $d = 30 \text{ мк}$ )

подвергался предварительному тщательному фракционированию. После длительной сушки пленки полистирола в высоком вакууме интенсивность этой полосы в спектре заметно уменьшилась. В спектре полистирола, многократно переосажденного из раствора в толуоле, эта полоса не наблюдалась. Вероятно, наличие этой полосы в спектре полистирола обязано примеси мономера, ибо в спектре стирола именно в этой области имеется интенсивная полоса поглощения. Следовательно, указанной полосой нельзя пользоваться для определения степени кристалличности полистирола.

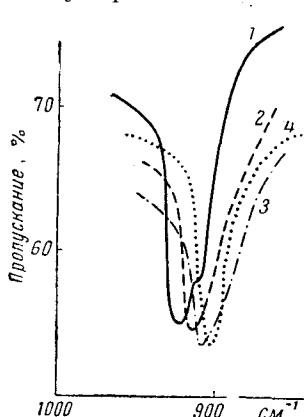
Как видно из таблицы, в спектре облученного изотактического полистирола наблюдаются изменения, свидетельствующие об аморфизации полистирола при облучении: вместо дублета в области  $1050-1083 \text{ см}^{-1}$  появляется одна полоса  $1070 \text{ см}^{-1}$ , максимум полосы  $917 \text{ см}^{-1}$  сдвигается в область  $906 \text{ см}^{-1}$  и ниже, максимум полосы  $562 \text{ см}^{-1}$  сдвигается в область меньших частот; кроме того, соответствующим образом меняется интенсивность других полос, приведенных в таблице, о чем мы уже упоминали выше. Особенно наглядно процесс постепенной аморфизации изотактического полистирола при облучении можно наблюдать по сдвигу полосы  $917 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). В спектре пленки полистирола, набухшей в толуоле, эта полоса наблюдается при  $898 \text{ см}^{-1}$ ; очевидно, это соответствует полному нарушению порядка в полимере и полной его аморфизации.

Эту полосу можно рекомендовать для определения степени кристалличности различных образцов полистирола.

Весьма интересным является тот факт, что существенные отличия наблюдаются не только при сравнении спектров изотактического и атактического полистиролов, но и при сравнении спектров образцов атактического полистирола с различным молекулярным весом (рис. 1, а и в).

При этом следует отметить, что спектр полистирола с мол. весом 600 000 полностью соответствует спектрам обычного атактического полистирола, приведенным в ряде работ [2—4].

Разница в спектрах образцов атактического полистирола с различным молекулярным весом наблюдается в следующих областях:



1. Рядом с очень слабой полосой в области  $1540 \text{ см}^{-1}$  в спектре полистирола с мол. весом 1 300 000 наблюдается более интенсивная полоса  $1533 \text{ см}^{-1}$ ; в спектре полистирола с мол. весом 600 000 в этой области имеется только очень слабая полоса  $1540 \text{ см}^{-1}$ .

Рис. 3. Инфракрасный спектр изотактического полистирола ( $d = 30 \text{ мк}$ ) в области  $900 \text{ см}^{-1}$ , необлученного кристаллического (1), облученного дозой 500 Мрад (2); 1000 Мрад (3), 2500 Мрад (4)

2. Вместо одной полосы в области  $1376 \text{ см}^{-1}$  в спектре полимера с большим молекулярным весом наблюдается дублет с максимумами  $1376$  и  $1350 \text{ см}^{-1}$ .

3. Рядом с очень интенсивной полосой  $755 \text{ см}^{-1}$  в спектре высокомолекулярного полистирола наблюдается более слабая полоса с максимумом  $730 \text{ см}^{-1}$ .

Для того чтобы убедиться, не относятся ли указанные полосы к растворителю, следы которого могут остаться в полимере даже после тщательной сушки изготовленных из раствора пленок, были измерены спектры пленок полистирола, набухших в толуоле. Оказалось, что при увеличении содержания растворителя в набухшей пленке полимера интенсивность полосы  $730 \text{ см}^{-1}$  возрастила, а интенсивность полос  $1350$  и  $1533 \text{ см}^{-1}$  сильно уменьшилась. Следовательно, наличие полосы  $730 \text{ см}^{-1}$ , возможно, обязано оставшимся следам толуола в пленке, однако наличие полос  $1533$  и  $1350 \text{ см}^{-1}$  в спектре полистирола с более высоким молекулярным весом нельзя отнести за счет присутствия каких-либо примесей в полимере. Как уже было сказано, полосы  $1533$  и  $1376 \text{ см}^{-1}$  являются компонентами дублетных полос поглощения. В литературе имеются указания на то, что синдиотактическая структура полимерных цепей дает повод к расщеплению основных частот в спектре полимера [5, 6]. Расщепление частот в спектре полистирола с мол. весом 1 300 000 дает основание предположить, что конфигурация цепей в некоторых упорядоченных областях данного полистирола соответствует синдиотактической структуре.

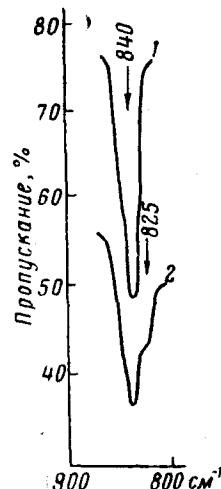
Наличие таких упорядоченных областей — пачек полимерных цепей в аморфных полимерах — было показано методом электронной микроскопии [7, 8].

При облучении образцов этого полистирола указанные полосы в его спектре сначала уменьшаются в интенсивности, а при больших дозах облучения исчезают совсем и спектр его становится почти подобен спектру обычного аморфного полистирола. Исчезают эти полосы также и при плавлении полистирола. С определенными стереоизомерами, соответствующими

изо- или синдиотактической структуре, коррелируют вполне определенные поворотные изомеры [9]. Плавление или облучение полимера может вызвать изомеризацию некоторых участков цепи полимера и таким образом привести к потере регулярности цепи, к нарушению порядка в полимере. Так можно объяснить тот факт, что в инфракрасных спектрах различных образцов полистирола после облучения или сдвигаются или исчезают полосы поглощения, характерные для изотактической или синдиотактической его структуры.

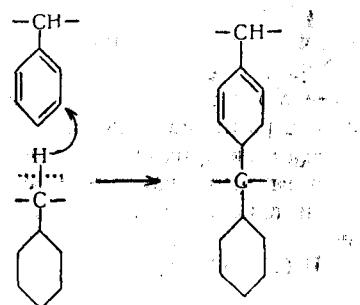
При облучении полистирола дозами выше 2500 Мрад в его спектре заметно меняется контур двух полос: у очень интенсивной полосы  $700 \text{ см}^{-1}$  появляется плечо с наибольшим перегибом в области  $675 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2) и у слабой полосы  $840 \text{ см}^{-1}$  плечо с наибольшим перегибом в области  $825 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4). Видимо, при облучении появляются новые полосы по-

Рис. 4. Инфракрасный спектр атактического полистирола ( $d = 80 \text{ мк}$ ) в области  $800 \text{ см}^{-1}$ , необлученного (1) и облученного дозой 2500 Мрад (2)



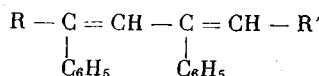
глещения, которые перекрываются с уже имеющимися полосами в спектре полистирола, что затрудняет их обнаружение и интерпретацию. Поглощение в указанных спектральных областях  $825$  и  $675 \text{ см}^{-1}$  наблюдается [10] в спектрах соединений, содержащих двойные связи типа  $\text{RCH} = \text{CR}_2$  ( $808$ – $833 \text{ см}^{-1}$ ) и типа  $\text{RCH} = \text{CHR}'$ -*цик* ( $675$ – $729 \text{ см}^{-1}$ ).

На основании того, что число сшивок, производимых облучением в полистироле, превышает число выделяющихся водородных атомов, Уолл и Браун [11] предложили следующую схему сшивания полистирола:



Атом водорода, получающийся при разрыве связи  $\text{CH}$  в главной цепи молекулы полистирола, присоединяется по двойной связи к фенильному кольцу соседней молекулы; в результате рекомбинации двух образующихся при этом свободных радикалов полимерные молекулы сшиваются. Согласно этой схеме при сшивании получается циклогексадиеновое кольцо с двумя двойными связями типа  $\text{R}_2\text{G} = \text{CHR}'$  и  $\text{RCH} = \text{CHR}'$ -*цик*. Таким образом, наши данные о том, что в спектре полистирола при облучении появляются полосы поглощения, соответствующие как раз такому типу двойных связей, могут служить подтверждением такой схемы протекания процесса сшивания. Однако образование такого рода сшивок между молекулами полистирола не может объяснить окрашивание пленок полистирола, а также расширение полосы поглощения в его электронных спектрах в сторону больших длин волн (рис. 5) при облучении полимера, что несомненно свидетельствует об образовании сопряженных систем в облученном полистироле [12]. Непосредственная сшивка двух

фенильных колец соседних молекул полистирола не может дать такого сильного батохромного эффекта. Остается предположить, что при облучении в полистироле образуются цепочки сопряженных двойных связей в главной цепи



Вероятность такого предположения подкрепляется еще и тем, что возникающим при этом двойным связям типа  $RCH = CR_2$ , как уже было сказано, соответствует полоса  $825 \text{ см}^{-1}$ , которая имеется в спектре облученного полистирола. Кроме того, возникновение таких систем должно происходить в результате уменьшения количества связей C—H в главной

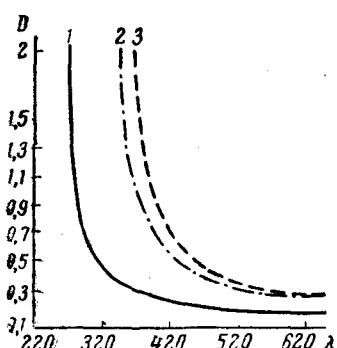


Рис. 5. Электронный спектр полистирола ( $d = 80 \mu\text{м}$ ), необлученного (1) и облученного дозой  $1000 \text{ Mrad}$  (2) и дозой  $2500 \text{ Mrad}$  (3)

цепи полимера, что действительно и наблюдается, ибо снижается интенсивность соответствующей этим связям полосы поглощения  $1376 \text{ см}^{-1}$  в спектре облученного полимера. Это особенно заметно при сравнении спектров изотактического полистирола до и после облучения.

### Выводы

1. Облучение ведет к нарушению регулярности цепи изотактического полистирола и его аморфизации.

2. При облучении в полистироле возникают двойные связи типа  $R_2C = CHR$  и  $RCH = CHR$ -цик. Этот факт дает возможность представить процесс сшивания по схеме Уолла и Брауна, согласно которой за счет водорода, выделяющегося при разрыве связи CН в главной цепи одной молекулы полимера, происходит гидрогенизация фенильного кольца соседней молекулы с образованием циклогексадиенового кольца с двойными связями указанного типа и сшивки между молекулами.

3. В главной цепи полистирола образуются сопряженные системы двойных связей типа  $R_2C = CHR$ .

Поступила в редакцию  
14 VI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. С. Никитина, Е. В. Журавская, А. С. Кузьминский, Действие ионизирующих излучений на полимеры, М., 1959, стр. 47.
2. И. Тадокаго, N. Nishiuta, S. Nosakuga, S. Migarashiki, J. Polymer Sci., 34, 553, 1959.
3. Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, сер. физич., 23, 1208, 1959.
4. C. J. Liang, S. Krimm, J. Polymer Sci., 27, 241, 1958.
5. S. Krimm, C. J. Liang, J. Polymer Sci., 22, 95, 1956.
6. S. Krimm, C. J. Liang, J. Appl. Physics, 29, 1407, 1958.
7. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Колloidн. ж., 19, 133, 1957.
8. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
9. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей 1959, стр. 219.

- 
10. H. L. McMurry, V. Thornton, Anal. Chem., 24, 318, 1959.
  11. L. A. Wall, D. W. Brown, J. Phys. Chem., 61, 129, 1957.
  12. A. Brockes, J. Physik, 149, 353, 1957.

---

## THE ACTION OF FAST ELECTRONS ON THE STRUCTURE OF POLYSTYRENE

*N. A. Slovokhotova, Z. F. Il'icheva, V. A. Kargin*

### S u m m a r y

Irradiation impairs the regularity of the isotactic polystyrene chain, leading to amorphism of the polymer. Double bonds of the type  $R_2C = CHR$  and  $RCH = CHR$  (*cis*) are formed in polystyrene during the irradiation process. From this one may picture the crosslinking process on the basis of the Wall — Brown concept, according to which hydrogen liberated during the rupture of the CH bond in the backbone of one molecule of the polymer hydrogenizes the phenyl ring of a neighboring molecule with the formation of a cyclodiene ring with double bonds of the above type and crosslinkage between the molecules. In the polystyrene backbone conjugated double bond systems of the type  $R_2C = CH - CR = CH - R$  are formed.

---