

**ОБРАЗОВАНИЕ И РЕКОМБИНАЦИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ  
ПРИ  $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА. I**

**В. К. Милиничук, С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов,  
В. И. Тупиков, В. И. Цивенко**

Имеются данные, показывающие, что на накопление свободных радикалов в полимерах под действием ионизирующих излучений влияет фазовое состояние. Так, например, концентрация стабильных радикалов, образующихся под действием электронов в полиэтилене при  $+20^\circ$ , больше в образцах с преобладанием кристаллической структуры [1]. В другом случае [2] делается вывод, что при  $\gamma$ -облучении полиэтилена (при  $-195^\circ$ ) 90—95% радикалов находятся в аморфной фазе. При  $\gamma$ -облучении поливинилового спирта и найлона стабильная концентрация радикалов при комнатной температуре тем больше, чем больше степень кристалличности полимера [3]. Сопоставление результатов этих исследований (хотя и относящихся к разным объектам) указывает на то, что влияние фазового состояния полимера на стабилизацию радикалов, образующихся при его облучении, неодинаково для разных температур.

Для того чтобы выяснить этот вопрос и получить сопоставимые данные, мы исследовали стабилизацию радикалов, образующихся под действием излучения в полипропилене в широком диапазоне температур и доз излучения, а также температурную зависимость рекомбинации радикалов в аморфном и кристаллическом полипропилене. Измерения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) производили на радиоспектрометре типа РЭ1301 с высокочастотной модуляцией магнитного поля. Интенсивность сигнала от образца сравнивали с сигналом от эталонной навески  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по площадям и амплитудам. Вес исследуемых образцов полипропилена был  $\sim 0,01$  г. Образцы откачивали в кварцевых ампулах до  $5 \cdot 10^{-5}$  мм. Облучение проводили на  $\gamma$ -источнике  $\text{Co}^{60}$  с интенсивностью  $\sim 700$  рад/сек.

На рис. 1 приведены спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) исследованных образцов аморфного и кристаллического полипропилена. Спектры ЯМР характеризуют резкое различие структуры образцов. Запись спектров производили при  $20^\circ$ .

На рис. 2 приведена зависимость концентрации радикалов от дозы облучения при  $-195^\circ$  (a) и  $20^\circ$  (b). При  $-195^\circ$  в аморфном полипропилене радикалов накапливается примерно в 2 раза больше, чем в кристаллическом. С увеличением дозы эта разница увеличивается. При дозе 350 Мрад концентрация радикалов в аморфном образце равна  $\sim 2 \cdot 10^{20}$  радикалов на грамм. При  $20^\circ$  наблюдается обратная картина — в кристаллическом полипропилене радикалов накапливается почти на порядок больше, чем в аморфном. Максимальная концентрация радикалов при  $20^\circ$  в кристаллическом полипропилене, облученном дозой 125 Мрад, составляет  $\sim 5 \cdot 10^{18}$  частиц на грамм.

На рис. 3 представлены кривые, характеризующие рекомбинацию радикалов, происходящую при нагревании облученных при  $-195^{\circ}$  образцов кристаллического и аморфного полипропилена. На графике видно, что процессы рекомбинации происходят более интенсивно в аморфном полипропилене.

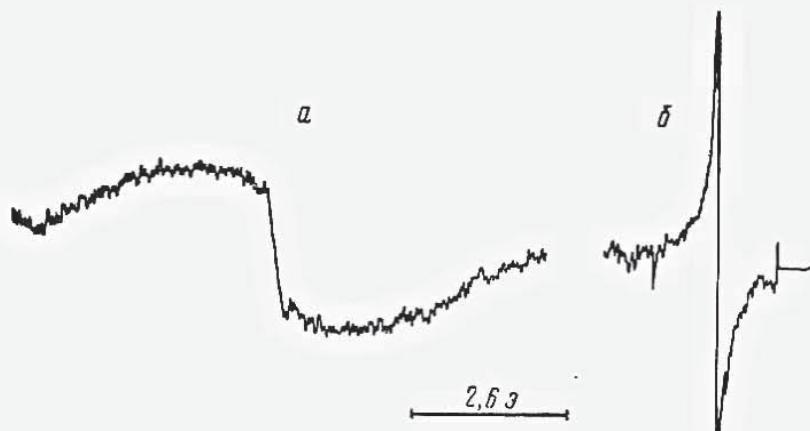


Рис. 1. Спектры ядерного магнитного резонанса кристаллического (a) и аморфного (b) полипропилена.  
Температура измерения  $20^{\circ}$

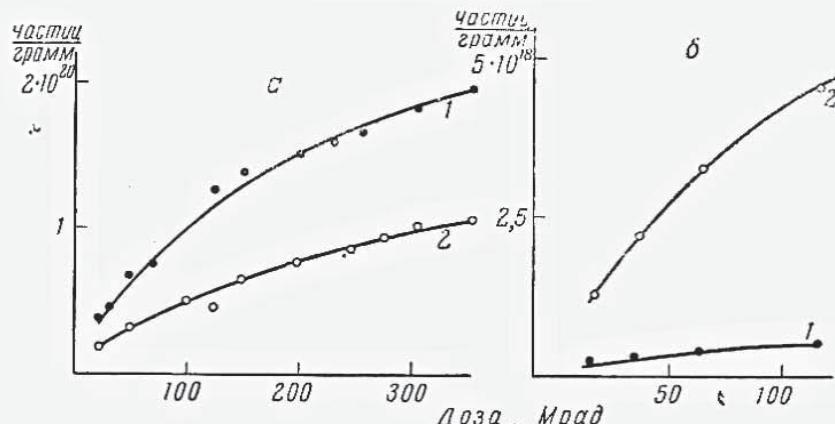


Рис. 2. Накопление свободных радикалов в полипропилене:  
a — при  $-195^{\circ}$ ; б — при комнатной температуре.  
1 — аморфный полипропилен, 2 — кристаллический полипропилен

Полученные результаты, по-видимому, могут быть объяснены следующим образом. Процесс образования радикалов при действии излучений на полипропилен в основном связан с отходом атома водорода при диссоциации C — H-связи. В аморфном полимере этот процесс облегчен в сравнении с кристаллическим. Следовательно, первичное образование радикалов в этом состоянии происходит легче. В то же время и рекомбинация радикалов также должна протекать легче в аморфном состоянии, чем в кристаллическом, вследствие большей подвижности радикалов.

При низких температурах, когда рекомбинационные процессы происходят относительно менее интенсивно, фактором, определяющим концентрации «стабилизирующихся» радикалов, является процесс их образования, связанный с отходом атома водорода. Следовательно, при низких температурах стабилизированная концентрация радикалов должна быть выше в аморфной фазе.

При повышении температуры рекомбинационные процессы начинают играть большую роль. Поэтому при повышении температуры может становиться заметным преобладание рекомбинационных процессов в аморфной фазе, в результате чего концентрация радикалов, стабилизирующихся при комнатной температуре в аморфной фазе, может стать меньшей, чем в

кристаллической, т. е. будет наблюдаться «обращение» картины. Вблизи температуры стеклования ( $-18^\circ$ ) [4] аморфного полипропилена, как это видно на рис. 3, происходит более интенсивная рекомбинация радикалов. В кристаллическом полипропилене в этом температурном интервале такого хода кривой не наблюдается. Таким образом, переход через температуру стеклования ускоряет процесс рекомбинации радикалов.

Спектры ЭПР аморфного и кристаллического полипропилена, облученного при  $-195^\circ$ , идентичны и совпадают со спектрами, полученными в работе [5]. Спектр ЭПР состоит из 8 линий сверхтонкой структуры

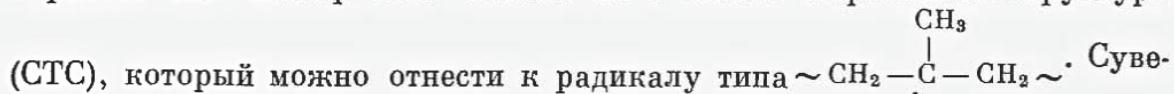
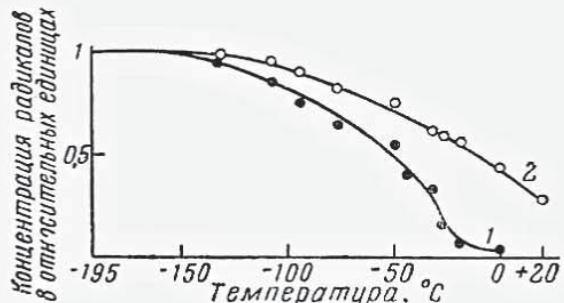


Рис. 3. Зависимость концентраций свободных радикалов в полипропилене от температуры при постоянном времени нагревания.

Доза облучения 46 Мрад, температура облучения  $-195^\circ$ . Время нагревания 20 мин. 1 — аморфный полипропилен; 2 — кристаллический полипропилен



личением дозы излучения наблюдается уширение компонент СТС, так же как и при облучении полиэтилена [6].

Спектр ЭПР кристаллического полипропилена, облученного при  $-195^\circ$  и нагретого до комнатной температуры, а затем снова охлажденного до  $-195^\circ$ , состоит из 9 линий СТС (рис. 4, а).

Спектр того же образца, измеренный при комнатной температуре, состоит из 17 линий СТС (рис. 4, б). Спектр ЭПР кристаллического полипропилена, облученного при комнатной температуре дозами излучения до

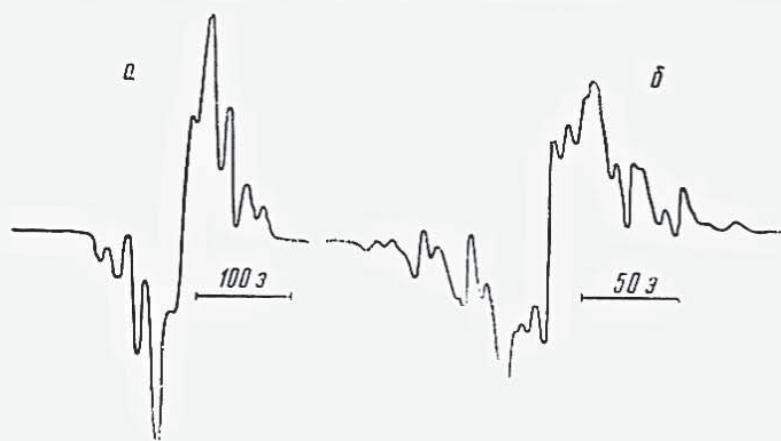


Рис. 4. Спектры ЭПР облученного кристаллического полипропилена.  
Температура измерения: а —  $-195^\circ$ ; б —  $+20^\circ$

27 Мрад, измеренный также при комнатной температуре, тоже состоит из 17 линий СТС. Спектр ЭПР того же образца, но измеренный при  $-195^\circ$ , состоит из 9 линий СТС. Таким образом, имеет место обратимое изменение СТС спектра ЭПР 9  $\rightleftharpoons$  17 линий при попаременном охлаждении до  $-195^\circ$  и нагревании до  $20^\circ$ .

Характер радикалов, стабилизированных при комнатной температуре в кристаллическом полипропилене, облученном как при  $-195^\circ$ , так и при комнатной температуре, один и тот же. Однако вопрос о природе этих радикалов нельзя еще считать достаточно выясненным, так же как и причину наблюдавшихся обратимых изменений СТС спектра ЭПР.

## Выводы

1. Исследованы образование и рекомбинация радикалов при  $\gamma$ -облучении аморфного и кристаллического полипропилена. При  $20^\circ$  концентрация радикалов в несколько раз больше в кристаллической фазе, при  $-195^\circ$  — в аморфной фазе при всех дозах облучения.
2. Рекомбинация радикалов при нагревании облученных при  $-195^\circ$  образцов протекает с большей скоростью в аморфной фазе; вблизи температуры стеклования наблюдается усиление процесса рекомбинации.
3. В зависимости от температуры измерения изменяется форма спектра ЭПР  $\gamma$ -облученного кристаллического полипропилена.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
17 VII 1961

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. J. Lawton, J. S. Ballwitt, R. S. Powell, *J. Polymer Sci.*, 32, 257, 1958.
2. B. Loy, *J. Polymer Sci.*, 49, 341, 1960.
3. S. Ohnishi, M. Kashiwagi, I. J. Ikeda, I. Nitta, Conference on application of large radiation sources in industry and chemical processes Warshaw, sept. 1959.
4. F. P. Reding, *J. Polymer Sci.*, 21, 548, 1956.
5. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 851, 1959.
6. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1182, 1959.

---

## FORMATION AND RECOMBINATION OF FREE RADICALS ON $\gamma$ -IRRADIATION OF POLYPROPYLENE. I

*V. K. Milinchuk, S. Ya. Psvezhetskii, A. G. Kotov,  
V. I. Tupikov, V. I. Tsivenko*

### S u m m a r y

The formation and recombination of free radicals on  $\gamma$ -irradiation of crystalline and amorphous polypropylene has been investigated. It has been established that at an irradiation temperature of  $20^\circ$  more free radicals accumulate in crystalline than in amorphous polypropylene whereas the reverse is true at  $-195^\circ$ . The temperature dependence of the free radical concentration in polypropylene irradiated at  $-195^\circ$  is of a different nature in the amorphous and crystalline specimens and reflects a higher rate of combination of the radicals in the amorphous state. The EPR spectra of crystalline polypropylene have been observed to depend upon the temperature of measurement.

---