

УДК 678.01:53+678.742

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА
ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ*З. А. Маркова, Б. Г. Ершов, Н. А. Бах*

Как сообщалось [1], облученный полиэтилен, подвергнутый непродолжительному термическому окислению и последующей термообработке в вакууме, приобретает новые физические свойства. В частности, повышение температуры пиролиза сопровождается ростом проводимости полиэтилена.

Для выяснения структурных изменений, происходящих при этом в полиэтилене, в настоящей работе изучены его инфракрасные спектры поглощения на различных стадиях процесса обработки.

Исследование подвергали полиэтилен высокого давления, облученный смешанным (γ , n)-излучением ядерного реактора. Доза облучения в $7,2 \cdot 10^{23} \text{ эв/г}$ сообщала полиэтилену очень большую хрупкость, в связи с чем все исследования проводили с порошкообразными образцами. Полиэтилен облучали в вакууме, после чего выносили на воздух и окисляли прогреванием в муфельной печи при 265° в течение 2 час. Оксисленный полиэтилен отдельными порциями пиролизовали в вакууме при температурах 320, 420, 520, 620, 720 и 820° .

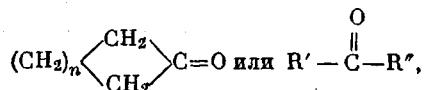
На протяжении всего процесса радиационно-термической обработки полиэтилена отбирали пробы порошка, которые шли на изготовление образцов, пригодных для изучения инфракрасных спектров поглощения. Образцы в форме пластин готовили прессованием исследуемого порошка с порошком бромистого калия. Для удобства сопоставления спектров строго выдерживали соотношение: 3 мг исследуемого порошка + 400 мг КBr, при котором получали образцы с поверхностью плотностью $1,5 \text{ мг/см}^2$. Спектры поглощения получали на спектрофотометре ИКС-14.

На рисунке представлены спектры полиэтилена, полученные на отдельных, наиболее характерных этапах описанной выше радиационно-термической обработки.

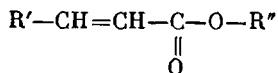
После облучения (кривая 1) в спектре полиэтилена наблюдаются полосы поглощения 2850 и 2925 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C — H в группах —CH_2 , и полосы 1470 и 1374 см^{-1} деформационных колебаний в группах —CH_2 и $—\text{CH}_3$. Маятниковые колебания —CH_2 в цепочке $—(\text{CH}_2)_n$ — представлены здесь одной полосой с максимумом 725 см^{-1} . В связи с отсутствием дублета 721 и 731 см^{-1} , характерного для кристаллического состояния полиэтилена [2], облученный образец следует считать в основном аморфным. Аморфизация полиэтилена наблюдалась и при действии других видов излучения [2].

Прокаливание облученного полиэтилена на воздухе приводит к существенным изменениям в его структуре (см. кривую 2). Резкое уменьшение интенсивности полос 2850 , 2925 , 1470 см^{-1} , а также почти полное исчезновение полосы 725 см^{-1} говорит об уменьшении числа групп —CH_2 и о дальнейшем разрушении цепочки полиэтилена. Такое изменение структуры полиэтилена на данной стадии его обработки, по-видимому, вызвано окислением, на что указывает усиление в спектре образца полосы 1712 см^{-1} ,

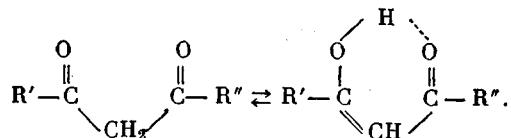
характерной для валентных колебаний связей $C = O$. Положение максимума данной полосы характерно для насыщенных кетонов:



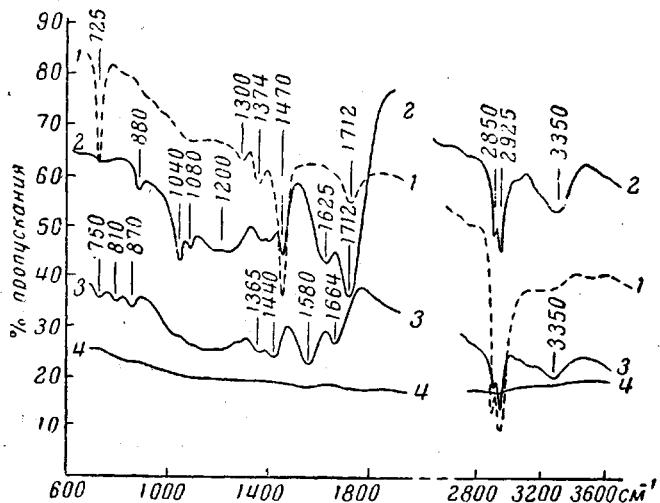
для эфиров ненасыщенных карбоновых кислот:



и для β -дикетонов:



На образование эфиров карбоновых кислот указывает также появление широкой полосы с максимумом около 1200 см^{-1} , являющейся, по-видимому, наложением колебаний $-C - O - C -$ в цепочках различной длины и разветвленности, и полосы 1625 см^{-1} , которую можно отнести



Спектры полиэтилена:

- 1 — облученного (γ, n) -излучением в вакууме дозой $7.2 \cdot 10^{23} \text{ еВ/г}$;
- 2 — после прокаливания на воздухе при 265° (предокисление); 3 —
- после пиролиза при 520° ; 4 — после пиролиза при 820°

к валентным колебаниям $-C = C-$ в сопряженных системах $-C = C - C = C-$ или $-C = C - C = O$.

В спектре предокисленного образца имеются также дополнительные указания на образование енольной формы β -дикетонов, стабилизированной водородной связью. Действительно, кроме полосы 1625 см^{-1} , которую можно приписать группировке $-C = C - C = O$, наблюдается также полоса около 3350 см^{-1} , которую следует отнести к валентным колебаниям $O - H \dots$, возмущенным водородной связью с кислородом карбонильной группы.

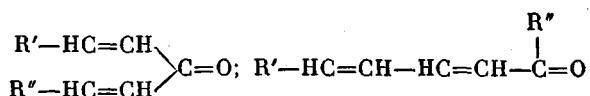
Таким образом, в предокисленном образце возможно наличие всех перечисленных выше типов карбонильных соединений.

Пиролиз полиэтилена в вакууме, проведенный после его предокисления, вновь изменяет структуру образца. В спектрах полиэтилена, пиро-

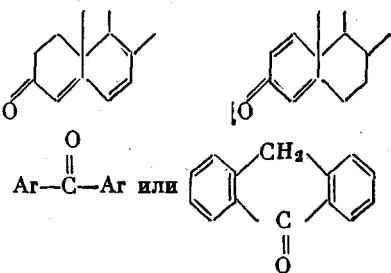
лизованного при температурах 320, 420 и 520° (на кривой 3 представлен спектр образца, пиролизованного при 520°), остаются лишь слабые полосы 2850 и 2925 cm^{-1} валентных колебаний C—H в группах CH_2 , что указывает на дальнейшее уменьшение числа этих групп. По-видимому, пиролиз сопровождается также уменьшением числа гидроксильных групп, так как заметно ослабляется интенсивность полосы 3350 cm^{-1} .

Наряду с исчезновением полос поглощения, характерных для предокисленного состояния полиэтилена, в спектре пиролизованного образца наблюдаются новые полосы поглощения: 1664, 1580, 1440, 1365, 870, 810, 750 cm^{-1} .

Полоса 1664 cm^{-1} может быть приписана валентным колебаниям C = O в соединениях, где карбонильная группа сопряжена с двумя и большим числом двойных связей [3]. К таким соединениям относятся ненасыщенные кетоны



и ароматические кетоны



В таких сопряженных системах имеет место также уменьшение частоты валентных колебаний двойной связи, что наблюдается и в нашем случае: полоса поглощения C = C занимает положение 1580 cm^{-1} . Полосы поглощения 750, 810 и 870 cm^{-1} характерны для деформационных колебаний —C—H в ди- и пента-замещенных производных бензола и служат дополнительным указанием на возможность ароматизации пиролизованных образцов полиэтилена. Полосы 1440 и 1365 cm^{-1} , по-видимому, следует отнести к деформационным колебаниям —C—H в группах —CH₂.

Таким образом, пиролиз полиэтилена при температурах 320, 420 и 520° приводит к увеличению сопряжения в карбонильных соединениях, образовавшихся в процессе предокисления, и к появлению ароматических кетонов.

Появление фона в спектрах поглощения пиролизованных образцов полиэтилена (см. кривые 2, 3, 4) подтверждает образование молекул с большим сопряжением и одновременно служит указанием на образование пространственной структуры [4]. Непрерывное увеличение фона с повышением температуры пиролиза, по-видимому, указывает на рост числа областей с такой упорядоченной структурой. В структуре этих областей должны присутствовать легко подвижные π -электроны, которые и обусловливают появление и рост проводимости полиэтилена при пиролизе.

Эти выводы о структуре продуктов радиационно-термической обработки полиэтилена согласуются с выводами, сделанными ранее на основании исследования частотной зависимости проводимости и спектров электронного парамагнитного резонанса тех же образцов [1]. Такое соответствие представлений, вытекающих из результатов совершенно независимых методов исследования, служит подтверждением их правильности.

Выводы

С помощью инфракрасных спектров поглощения изучались структурные превращения в полиэтилене, подвергнутом облучению в вакууме, последующему окислению на воздухе и пиролизу в вакууме. Показано, что в результате такой радиационно-термической обработки полиэтилена образуется новая (по-видимому, пространственная) структура, представленная в основном карбонильными и ароматическими соединениями с большим сопряжением связей $C = C$ и $C = O$.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
7 IX 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Бах, В. Д. Битюков, А. В. Ваников, А. Д. Гришина, Докл. АН СССР, 144, 1962.
2. Н. А. Словохотова, В. Л. Карпов, Сб. работ по радиационной химии, 1955, 296, 206.
3. E. R. Blout, M. Fields, R. Karpplus, J. Amer. Chem. Soc., 70, 194, 1948.
4. Ю. Ш. Машковский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 1669, 1961.

STRUCTURAL CONVERSIONS OF POLYETHYLENE ON THE RADIATION AND THERMAL TREATMENT

Z. A. Markova, B. G. Ershov, N. A. Bach

S u m m a r y

The structural changes in polyethylene subjected to irradiation under vacuum followed by oxidation in air and pyrolysis under vacuum have been investigated with the aid of infrared spectroscopy. A new (apparently three-dimensional) structure has been shown to form in polyethylene as the result of such treatment. In this structure carbonyl and aromatic compounds with high degree of conjugation of $C=C$ and $C=O$ bonds are predominant.