

УДК 678.01:54+678.742

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ  
НА СТРУКТУРУ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

***Н. А. Словохотова, З. Ф. Ильинева, Л. А. Васильев,  
В. А. Каргин***

В данной работе ставилась задача при помощи ИК-спектроскопии исследовать структурные изменения в полипропилене (ПП) под воздействием ионизирующих излучений.

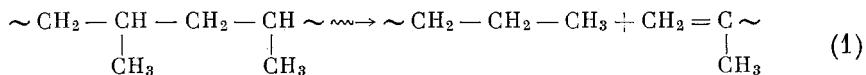
**Экспериментальная часть**

Пленки изотактического (с характеристической вязкостью  $[\eta] = 1,46$ ) и продажного аморфного ПП (с  $[\eta] = 0,72$ ) готовили горячим прессованием. Облучение пленок производили в вакууме ( $10^{-4}$  мм) при комнатной температуре и температуре жидкого азота быстрыми электронами на электронно-ускорительной трубке (напряжение ускоряющего поля 200 кэВ) и  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$ . ИК-спектры исходных и облученных образцов ПП записывались на ИК-спектрофотометре Н-800. Запись ИК-спектров при низкой температуре производили по методике, описанной в работе [1].

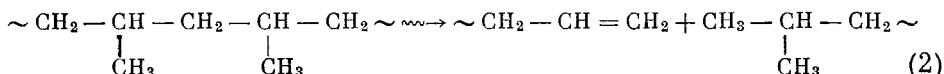
**Результаты и их обсуждение**

В спектре облученного ПП появляются полосы поглощения в области 1645, 890 и  $735-740 \text{ см}^{-1}$ . Первые две полосы соответствуют винилиденовым группам  $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ , а полоса в области  $735-740 \text{ см}^{-1}$  — пропильным разветвлениям  $\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  [2] (рис. 1). При термической деструкции ПП эти группы образуются в результате реакции диспропорционирования между свободными радикалами, получающимися при разрыве главной цепи полимера [3]. При действии ионизирующих излучений разрыв цепи полимера с образованием двух молекул с винилиденовой и пропильной концевыми группами происходит уже при температуре жидкого азота, ибо соответствующие им полосы поглощения наблюдаются в ИК-спектре ПП, облученного при  $-196^\circ$  и измеренного при  $-130^\circ$ .

Следовательно, процесс деструкции ПП при облучении можно представить как одновременный разрыв связей C—C и C—H с образованием двух молекул с пропильными и винилиденовыми группами на концах:



В спектре ПП, облученного дозами выше 350 Мрад, появляется полоса в области  $910 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая винильным группам  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ , т. е. деструкция ПП может также происходить с одновременным разрывом двух связей C—C в главной и боковой цепи:



Процесс (2) осуществляется реже, чем процесс (1), вероятно, вследствие меньшей подвижности радикала  $\text{CH}_3$  по сравнению с атомом водорода. Об этом свидетельствует тот факт, что интенсивность полосы винильной группы в спектре облученного ПП меньше, чем интенсивность полосы винилиденовой группы, хотя коэффициенты экстинкции этих

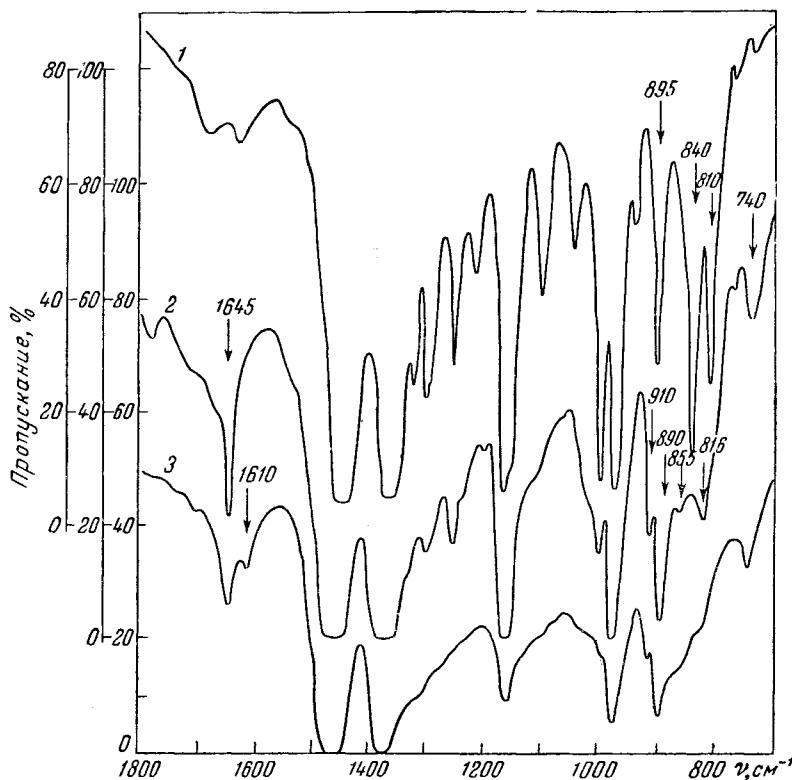
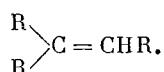


Рис. 1. ИК-спектры изотактического полипропилена:

1 — исходный ( $d = 200 \mu$ ), 2 — облученный быстрыми электронами при  $25^\circ$  дозой  $500 \text{ Mrad}$  ( $d = 300 \mu$ ), 3 — облученный дозой  $400 \text{ Mrad}$  ( $d = 200 \mu$ )

полос примерно одинаковы [2]. Так, при облучении изотактического ПП быстрыми электронами при  $25^\circ$  дозами от  $350$  до  $700 \text{ Mrad}$  отношение оптических плотностей полос  $890$  и  $910 \text{ cm}^{-1}$   $D_{890}/D_{910} = 3$ . В спектрах продуктов термической деструкции ПП полоса  $910 \text{ cm}^{-1}$  становится заметной лишь при проведении пиролиза выше  $400^\circ$ , причем отношение  $D_{890}/D_{910} = 10$ . Следовательно, процесс (2) осуществляется в ПП при его облучении чаще, чем при термической деструкции при температурах выше  $400^\circ$ .

В спектре аморфного ПП (рис. 2), облученного дозой  $4000 \text{ Mrad}$  при  $-196^\circ$  и измеренного при  $-130^\circ$ , рядом с полосой  $1645 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается полоса меньшей интенсивности, максимум которой лежит в области  $1665 \text{ cm}^{-1}$ . При последующем измерении спектра этого образца после его нагревания до  $+25^\circ$  максимум этой полосы исчезает и остается только плечо у интенсивной полосы  $1645 \text{ cm}^{-1}$ , которое наблюдается в спектрах всех исследованных облученных образцов. В области  $1665 \text{ cm}^{-1}$  лежат полосы поглощения, характерные для внутренних двойных связей



Поскольку коэффициент экстинкции  $\varepsilon$  [2] полосы  $1665 \text{ см}^{-1}$  в 6,7 раза меньше  $\varepsilon$  полосы  $1645 \text{ см}^{-1}$ , а соотношение оптических плотностей этих полос в спектре указанного образца  $D_{1645}/D_{1665} = 1,9$ , то, следовательно, в облученном при этой дозе ПП внутренних двойных связей в 3,5 раза больше, чем концевых двойных связей. Надо отметить, что точный расчет соотношения указанных типов связей в облученном ПП весьма затруднителен, ибо соответствующие им полосы поглощения частично перекрываются;

поэтому данную оценку надо рассматривать лишь как приближенную. Дополнительным доказательством образования внутренних двойных связей в облученном ПП является наличие в его спектре полос в области  $815-855 \text{ см}^{-1}$ , где лежат полосы поглощения, которые вызываются деформационными колебаниями  $\text{CH}$  у двойных связей в группах  $\text{R} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{CHR}$ , существующих в различных конформациях [4].

Блэк и Лайонс [5] не могли обнаружить соответствующих полос в этой области в спектре облученного ПП. Обнаружение этих полос в спектре затруднено, ибо в этой области в спектре изотактического ПП лежат две интенсивные полосы поглощения, характерные для кристаллической структуры ПП. В спектре аморфного ПП в этой области также имеется широкая полоса поглощения. При облучении изотактического ПП дозой 500  $Mrad$  при  $25^\circ$  все полосы кристалличности [6] в его спектре исчезают. Однако в области  $800-850 \text{ см}^{-1}$  на фоне широкого поглощения наблюдаются два максимума  $815$  и  $855 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Положение максимумов этих полос существенно

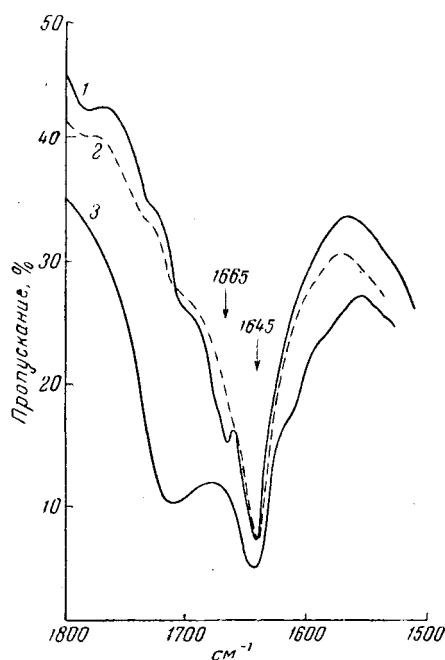
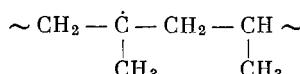


Рис. 2. ИК-спектры аморфного полипропилена ( $d = 300 \mu$ ):

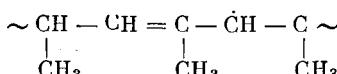
1 — облученный быстрыми электронами дозой  $4000 \text{ Mrad}$  при  $-196^\circ$  (спектр измерен при  $-130^\circ$ ), 2 — тот же образец после нагревания, (спектр измерен при  $25^\circ$ ), 3 — тот же образец через 2 недели после облучения (спектр измерен при  $25^\circ$ )

отличается от положения полос кристалличности  $810$  и  $844 \text{ см}^{-1}$ , а соотношение их интенсивностей совершенно противоположное. Следовательно, появление полос  $815$  и  $855 \text{ см}^{-1}$  в спектре облученного ПП можно рассматривать как указание на образование в ПП внутренних двойных связей. Внутренние двойные связи при облучении ПП, очевидно, образуются в результате отрыва двух атомов водорода от соседних атомов углерода, ибо соответствующая им полоса наблюдается в спектре ПП, облученного и измеренного при низкой температуре. Такой механизм образования внутренних двойных связей был уже установлен для полиэтилена [1].

Исследование спектров ЭПР облученного ПП показало [7], что образующиеся при облучении при  $-196^\circ$  алкильные радикалы



при нагревании образца переходят в аллильные



т. е. при нагревании радикальные центры мигрируют к внутренним двойным связям с образованием стабильных аллильных радикалов. Облучение при комнатной температуре сразу ведет к образованию аллильных радикалов.

Весьма вероятно, что уменьшение интенсивности полосы валентного колебания внутренней двойной связи  $1665 \text{ см}^{-1}$  и размытие ее максимума в спектре после нагревания облученного при низкой температуре образца до комнатной температуры связано с образованием аллильных радикалов, ибо взаимодействие  $\pi$ -электронов двойной связи с неспаренным электроном в аллильном радикале должно заметно влиять на колебания двойной связи. Сопряжение двух двойных связей ведет к появлению в спектре более низкочастотной полосы. Возможно, что сопряжение с неспаренным электроном также понижает частоту колебания двойной связи. Из сравнения интенсивностей полос поглощения концевых двойных связей  $890$  и  $910 \text{ см}^{-1}$  и полосы  $1645 \text{ см}^{-1}$  в спектре облученного изотактического ПП вытекает, что интенсивность поглощения в области  $1645 \text{ см}^{-1}$  не соответствует интенсивности поглощения в областях  $890$  и  $910 \text{ см}^{-1}$ . Так, в соответствии с известными для этих полос коэффициентами экстинкции [2], отношение их оптических плотностей должно быть

$$D_{890}/D_{1645} = 3,7, \quad D_{910}/D_{1645} = 3,2 \quad \text{и} \quad (D_{890}/D_{910}) + D_{1645} = 3,5.$$

В последнем случае  $D_{1645}$  является суммой оптических плотностей полос поглощения винилиденовых и винильных групп в этой области. Примерно такое соотношение оптических плотностей этих полос наблюдается в спектрах продуктов термической деструкции ПП (таблица).

**Отношение оптических плотностей полос  $890$ ,  $910$  и  $1645 \text{ см}^{-1}$  в спектре облученного ПП**

Образец	Излучение	Доза, $M\text{рад}$	Температура облучения, $^{\circ}\text{C}$	$\frac{D_{890} + D_{910}}{D_{1645}}$
Аморфный ПП	$\gamma$ -Излучение $\text{Co}^{60}$	600	25	3,3
Изотактический ПП	То же	600	25	1,8
То же	Быстрые электроны	200	-196	2,4
» »	То же	200	25	1,75

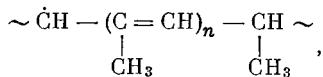
Из таблицы следует, что только в случае аморфного ПП, облученного  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$ , отношение  $(D_{890} + D_{910})/D_{1645}$  в его спектре близко к рассчитанному из коэффициентов экстинкции этих полос. В спектрах же облученного изотактического ПП интенсивность полосы  $1645 \text{ см}^{-1}$  больше, чем этого следовало бы ожидать, если в поглощение в этой области делают вклад только колебания концевых двойных связей. Такое возрастание поглощения в области  $1645 \text{ см}^{-1}$  можно отнести за счет поглощения внутренней двойной связи в аллильном радикале, частота колебания которой снижена под влиянием сопряжения  $\pi$ -электронов двойной связи с неспаренным электроном радикала. В аморфном ПП, облученном при комнатной температуре, алкильные радикалы могут быстро рекомбинировать и поэтому аллильных радикалов, по-видимому, образуется мало; этим объясняется близкое к расчетному соотношение оптических плотностей полос концевых двойных связей в области  $900$  и  $1645 \text{ см}^{-1}$ .

Число разрывов главной цепи ПП по реакции (1) не зависит ни от фазового состояния полимера, ни от температуры облучения, ибо количество пропильных концевых групп, образующихся в различных образцах при облучении разными дозами, судя по соответствующей им полосе  $740 \text{ см}^{-1}$  в спектре, приблизительно одинаково. Однако количество наблюдаемых по спектрам винилиденовых двойных связей заметно зависит и от фазового состояния полимера и от температуры облучения. Так, в изотак-

тическом ПП, облученном быстрыми электронами при комнатной температуре дозой 200 *Мрад*, количество винилиденовых групп (рассчитанное по полосе 890  $\text{см}^{-1}$ ) в 2,5 раза меньше, чем при облучении того же ПП той же дозой при  $-196^\circ$ . В аморфном ПП, облученном при комнатной температуре  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$  дозой 600 *Мрад*, винилиденовых групп в 2,7 раза больше, чем в облученном в тех же условиях изотактическом ПП. Необходимо отметить также, что в спектре таким образом облученного аморфного ПП отношение оптических плотностей полос 740 и 890  $\text{см}^{-1}$  примерно равно отношению коэффициентов экстинкции этих полос [2], т. е. в этом образце при облучении образуется одинаковое количество пропильных и винилиденовых концевых групп, как должно быть по реакции (1). Следовательно, в изотактическом ПП, облученном при комнатной температуре, часть образовавшихся винилиденовых двойных связей по каким-то причинам исчезает. Одной из причин исчезновения концевых двойных связей, образующихся в ПП при облучении, может быть реакция со свободными радикалами, которая ведет к увеличению степени сшивости полимера. Опыты по набуханию облученных образцов в бензоле подтверждают это, ибо они говорят об образовании более густой сетки перекрестных связей между цепями в ПП, облученном при комнатной температуре. Так, степень набухания изотактического ПП, облученного дозой 2000 *Мрад* при  $-196^\circ$ , в 2 раза больше, чем степень набухания ПП, облученного той же дозой при  $25^\circ$ .

Для осуществления реакции концевых двойных связей со свободными радикалами необходима не только достаточная подвижность полимерных цепей, но и возможность миграции радикального центра по цепи полимера. В аморфном ПП вследствие большой подвижности цепей рекомбинация близко лежащих алкильных радикалов происходит, по-видимому, быстрее, чем миграция свободно-радикального центра. Такая миграция, вероятно, затруднена в аморфном ПП вследствие нерегулярности его цепей и поэтому реакция двойных связей с радикалами осуществляется в нем реже; образовавшиеся концевые двойные связи почти полностью сохраняются. В изотактическом ПП возможна не только миграция радикального центра, но и миграция двойных связей по цепи полимера. Доказательством возможности такой миграции является образование систем сопряженных двойных связей при облучении изотактического ПП при  $25^\circ$ . О появлении сопряженных двойных связей в облученном ПП говорят следующие факты: 1) в спектрах изотактического ПП, облученного дозами от 2000 до 4000 *Мрад* при комнатной температуре, имеется полоса 1610  $\text{см}^{-1}$ ; в этой области обычно наблюдаются полосы в спектрах полиенов [8]. В спектрах изотактического ПП, облученного теми же дозами при  $-196^\circ$ , этой полосы нет; 2) в электронных спектрах указанных образцов ПП граница сплошного поглощения смешена в более длинноволновую область по сравнению со спектрами ПП, облученного теми же дозами при  $-196^\circ$ .

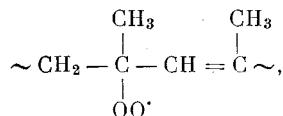
По спектрам ЭПР было показано [7], что при нагревании облученных образцов изотактического ПП выше  $80^\circ$  в нем появляются полиеноевые свободные радикалы



что также говорит о возможности миграции двойных связей по цепи полимера.

Появление в спектрах облученных образцов ПП при их хранении на воздухе интенсивных полос поглощения в области 1710  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих карбонильным группам, следует объяснить взаимодействием кислорода с долгоживущими аллильными радикалами с образованием

перекисных радикалов [9]

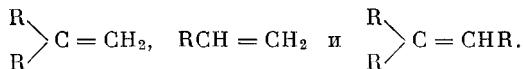


при распаде которых получаются молекулы с карбонильными группами.

Интенсивность полосы  $1710 \text{ см}^{-1}$  (а следовательно, степень окисления) сильно увеличивается при хранении образцов на воздухе. Окисление облученных аморфных образцов происходит в значительно меньшей степени, чем окисление образцов изотактического ПП. Степень окисления образцов, облученных при  $-196^\circ$ , растет быстрее, чем образцов, облученных при  $25^\circ$ . Все эти факты говорят о том, что продолжительность жизни аллильных радикалов больше в кристаллических образцах ПП и концентрация этих радикалов выше в образцах, облученных при низкой температуре. Свободные радикалы погибают лишь при нагревании образцов в инертной атмосфере при  $150^\circ$ , ибо после такого нагревания в их спектрах полоса  $1710 \text{ см}^{-1}$  перестает увеличиваться при хранении, т. е. дальнейшего окисления образцов не происходит.

### Выводы

Показано, что при облучении в полипропилене возникают двойные связи



Обнаружено влияние сопряжения двойной связи с неспаренным электроном в аллильном радикале на частоту валентного колебания двойной связи. Рассмотрен механизм деструкции и сшивания полипропилена при облучении.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
8 IV 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Словохотова, А. Т. Корицкий, В. А. Карагин, Н. Я. Бубен, В. В. Бибиков, З. Ф. Ильичева, Г. В. Рудная, Высокомолек. соед., **5**, 568, 1963.
2. H. L. McMurry, V. Thornton, Analyt. Chem., **24**, 318, 1952.
3. Н. А. Словохотова, М. А. Марупов, В. А. Карагин, сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. Наука, 1964.
4. Z. Z. Binder, H. C. Ransom, Analyt. Chem., **29**, 503, 1957.
5. R. M. Black, B. J. Lyons, Proc. Roy. Soc., **253**, 322, 1959.
6. C. Y. Liang, M. R. Litton, C. J. Bonn, J. Polymer Sci., **54**, 523, 1961.
7. H. Fisher, R. H. Hellwege, J. Polymer Sci., **56**, 33, 1962.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957.
9. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., **1**, 1805, 1959.

EFFECT OF IONIZING RADIATION ON THE STRUCTURE  
OF POLYPROPYLENE

N. A. Slovokhotova, Z. F. Illicheva, L. A. Vasilev,  
V. A. Kargin

S u m m a r y

The IR spectra have been obtained for amorphous and isotactic polypropylene (PP) specimens irradiated in vacuum with fast electrons and  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ -rays at  $-196$  and  $25^\circ$ . The irradiated specimens showed absorption bands at  $890$  and  $910 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to the double bonds  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$  and  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ . Their appearance is due to degradation of PP as a result of the irradiation. The bands at  $1665$  and  $815-855 \text{ cm}^{-1}$  appearing in the spectra correspond to  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CHR} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$  bonds in the irradiated PP. A change in the band intensities at  $1665 \text{ cm}^{-1}$  on heating the PP specimens irradiated at low temperature, and also the increase in intensity of absorption in the  $1645 \text{ cm}^{-1}$  region point out to the formation of allyl radicals. The mechanism of the breakdown and crosslinking of PP during its irradiation has been discussed. The effect of the phase state of PP and the irradiation temperature on the course of these processes has been pointed out.