

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 4

УДК 678.01:54:678.742

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

P. A. Веселовский, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов

Радиационная химия полипропилена (ПП) представляет особый интерес, так как по своему химическому строению ПП занимает промежуточное положение между полиэтиленом, сшивающимся при облучении, и полизобутиленом, деструктирующим в аналогичных условиях. Изучению радиационной химии ПП были посвящены работы [1—4], авторы которых нашли, что под действием небольших доз ионизирующего излучения характеристическая вязкость ПП падает, гелеобразование в полимере наступает только после дозы облучения 50 *Мрад*. При облучении ПП до доз, выше дозы гелеобразования, сшивание лишь немного преобладает над деструкцией, отношение вероятности деструкции к вероятности сшивания равно 0,75—1,0 [2, 3] и даже 0,4 [5].

Выход сшивания для изотактического ПП лежит в пределах 0,068 и 0,3, причем в работе [6] предполагается, что выход меньше при малых дозах облучения; с увеличением дозы выход увеличивается. Для различных видов ПП приводятся [7] значения выхода сшивания $G(x) = 0,068 - 0,102$ и выхода разрывов $G(s) = 0,101 - 0,273$. Эти величины определяли по растворимости облученного ПП. Низкие значения $G(x)$ подтверждаются также в работе [8], авторы которой изучали действие излучения на поли(1-пентен) и поли(1-гексен). Они показали, что $G(x)$ для полипентена равно 0,037 и для полигексана — 0,027. Более высокие значения для $G(x)$ ПП, равные 0,6—0,7 (выход определяли по набуханию и по измерению модуля эластичности), отмечены в работе [4], а для очень низких доз величина выхода разрывов $G(s)$ составляла 4,95 [9]. Эта величина очень близка $G(s)$ полизобутилена-5 [9—11]. По данным работы [12], $G(s)$ полизобутилена равно 1,52—2,8, а по [13] $G(s) = 3$. Кристалличность ПП оказывает большое влияние на образование поперечных связей. У изотактического ПП $G(x)$ составляет 60% от $G(x)$ атактического [14]. Этот вывод подтверждается исследованиями [15, 16], где при помощи метода ЯМР показано, что в ПП поперечные связи образуются, главным образом, в аморфных областях. В работе [17] показано, что $G(x)$ для аморфного ПП равен 0,3, а изотактического — 0,2.

Облучение ПП вызывает увеличение интенсивности ряда полос инфракрасной области спектра. В [3] было найдено, что при облучении происходит образование винилиденовой ненасыщенности (полосы поглощения в области 887 и 1642 см^{-1}) и карбонильных групп (1710 см^{-1}). В [18] показано, что облучение ПП вызывает увеличение интенсивности полосы $735 - 740 \text{ см}^{-1}$, соответствующей пропильным разветвлениям $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Следовательно, при деструкции ПП на концах цепей образуются винилиденовые двойные связи и пропильные разветвления. Деструкция ПП может происходить с одновременным разрывом двух свя-

зей С—С в главной и боковой цепях: в спектрах ПП, облученного до доз выше 350 Мрад, в области 910 см^{-1} появляется полоса, соответствующая винильным группам $\text{RCH}-\text{CH}_2$ [19].

Словохотовой с сотр. было показано появление полосы 1665 см^{-1} при облучении аморфного ПП до доз выше 4000 Мрад при -196°C [19]. В этой области спектра находятся полосы поглощения, характерные для внутренних двойных связей.

При малых дозах облучения ПП его характеристическая вязкость падает. Это связывают [3] с деструкцией главных цепей полимера. Однако в работах [6, 7] предположено, что причина уменьшения $[\eta]$ лежит в первоначально высоком отношении вероятности деструкции к вероятности спшивания, постепенно уменьшающегося при приближении к дозе гелеобразования вследствие изменения молекулярновесового распределения.

При облучении на воздухе кислород препятствует образованию попечерных связей в ПП, если полимер находится в виде порошка [17]. При облучении пленок с толщиной более 0,2 мм наблюдается образование геля. Как показано в [20, 21], при облучении ПП на воздухе в нем происходит образование перекисных соединений. При нагревании облученного ПП перекиси разлагаются на свободные радикалы, которые затем могут образовывать межмолекулярные связи [17].

Цель данной работы — попытка выяснения причины большого разброса в значениях $G(x)$ и $G(s)$, доз гелеобразования и др., наблюдаемого у ПП разными авторами, а также рассмотрение механизма образования попечерных связей при радиолизе изотактического и атактического ПП.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали различные типы нестабилизированного ПП. Некоторые характеристики использованных образцов приведены в табл. 1.

Для выделения аморфной фракции ПП экстрагировали кипящим диэтиловым эфиром в течение 30 час. Если полимер содержал стабилизаторы, то они вымывались вместе с аморфным ПП. Полученный аморфный ПП затем растворяли в ксиоле и высаживали добавлением к ксиольному раствору равного объема ацетона. Перед осаждением раствор фильтровали для удаления нерастворимого в ксиоле стереоблочного полимера. Изотактический ПП выделяли при экстракции оставшейся части полимера кипящим n -гептаном. При этом стереоблочная составляющая растворялась, и в остатке оставался изотактический полимер. Экстракцию проводили в течение 50 час. После этого времени повторная экстракция не приводила к уменьшению веса образца. При необходимости удаления остатков катализатора ПП растворяли в горячем ксиоле и фильтровали под давлением авота при 120° .

Таблица 1

Характеристика образцов полипропилена

Вид полипропилена	$[\eta]$	Доза гелеобразования	Количество связанного кислорода, вес. % *
Изотактический, пленка (СССР)	4,2	13	—
То же, гранулы (СССР)	5,3	6,5	0,05
Моплен А-2, изотактический, гранулы (Англия)	2,8	20	0,01
Тип А, то же	3,6	40	0,015
Тип 5074, изотактический, гранулы (Италия)	3,35	50	0,025
Тип 1, изотактический, порошок (СССР)	2,5	70	0,30
Тип 2, то же	2,2	100	—
Аморфный	1,3	75	0,40

* Выражаем благодарность Л. В. Чепелю за помошь в проведении радиоактивационного анализа. Анализ проводили по фотоядерной реакции $\text{O}^{16}/\gamma, n/\text{O}^{15}$ с энергетическим порогом 15,6 Мэв. Чувствительность метода для определения кислорода равна 0,001%.

Полимер облучали в стеклянных ампулах, откуда откачивали воздух до остаточного давления 10^{-4} мм. Облучение производили на установках Co^{60} Физико-химического института им. Л. Я. Карпова.

После облучения ПП до вскрытия подвергали отжигу при 150° .

Результаты и их обсуждение

Было исследовано влияние двойных связей, образующихся при облучении ПП, на процесс спшивания полимера. Для этого ПП облучали с добавкой низкомолекулярного олефина, содержащего одну двойную связь определенного типа. Если образование поперечных связей в ПП происходит за счет размыкания двойных связей какого-либо типа, то такого же типа двойные связи в добавляемых олефинах будут участвовать в реакции их химического связывания с полимерной цепью. Так как количество двойных связей в добавке значительно больше, чем в ПП, то участвовавшие в реакции спшивания будут в основном двойные связи добавки, что затормозит образование в ПП межмолекулярных химических связей. Введенные добавки являются низкомолекулярными соединениями, поэтому, связываясь с полимерной цепью, они будут образовывать короткие боковые ответвления.

Как видно из табл. 2, введение ПП 2-метил-бутен-1, содержащего двойные связи винилиденового типа, препятствует образованию межмолекулярных химических связей в ПП. Гель ПП с добавкой 2-метил-бутен-1

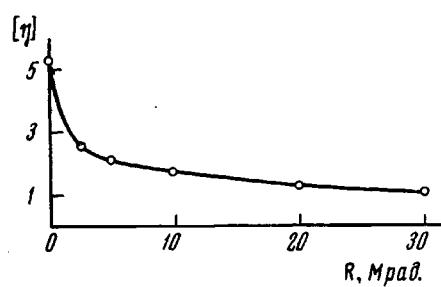


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости изотактического ПП, облученного с добавкой 2-метил-бутен-1

образовался только при дозе облучения 150 Мрад. Характеристическая вязкость ПП, облученного с добавкой 2-метил-бутен-1, падает почти во всем интервале доз ниже дозы гелеобразования (рис. 1).

Доза гелеобразования ПП с добавками 2-метил-бутена-2, или бутен-1, *цис*-бутен-2, *цис/транс*-пентен-3, содержащими соответственно двойные связи внутренние, винильные и виниленовые, увеличилась незначительно. Некоторое увеличение дозы гелеобразования и уменьшение количества

Таблица 2

Количество геля (%) в изотактическом ПП (гранулы), облученном с добавкой 5 вес. % олефинов

Добавка	Доза облучения, Мрад							
	10	20	30	50	75	100	150	200
Без добавки	19	42	53	67	71	73	77	80
Бутен-1	—	—	22	60	67	74	79	81
2-Метил-бутен-2	—	—	20	57	65	72	76	80
<i>цис</i> -Бутен-2	—	—	17	55	65	70	76	81
<i>цис/транс</i> -Пентен-3	—	—	22	61	65	73	78	82
2-Метил-бутен-1	—	—	—	—	—	—	12	43

геля произошло, очевидно, вследствие уменьшения молекулярного веса в системе полимер — добавка и рассеяния энергии возбуждения двойными связями добавки.

Таким образом, основная часть межмолекулярных химических связей в ПП, по-видимому, образуется за счет реакции двойных связей, в основном винилиденового типа. Участие двойных связей в процессе спшивания ПП подтверждается также другими фактами. Если винилиденовые двой-

ные связи присутствуют в ПП до облучения, то доза гелеобразования такого ПП ниже, чем ПП, не содержащего двойных связей. Винилиденовые двойные связи образуются при высокотемпературном пиролизе ПП [22]. Доза гелеобразования предварительно подвергнутого пиролизу образца ПП типа 5074 снизилась с 50 до 35 $Mrad$, несмотря на то, что $[\eta]$ ПП при пиролизе уменьшилась с 3,25 до 1,17, в результате чего доза гелеобразования должна была бы возрасти.

Если двойным связям, образующимся во время облучения ПП, дать возможность прореагировать, например, с бромом, то образования поперечных связей между цепями полимера не наблюдается. Так, при введении в ПП 0,1 вес. % брома образования геля не наблюдалось даже при дозе облучения 150 $Mrad$.

В процессе спшивания ПП около двойных связей могут стабилизироваться и затем рекомбинировать свободные радикалы. Кроме того, возбужденные двойные связи могут непосредственно взаимодействовать с соседними цепями полимера.

Чтобы выяснить роль реакций, идущих с участием радикалов в процессе спшивания ПП, полимер облучали с добавками акцепторов радикалов. В качестве добавок использовали двуххлористое олово (5 вес. %), антрацен (0,35 вес. %) и гидрохинон (0,5 вес. %). Введение добавки производили путем слияния в атмосфере азота раствора ПП и раствора добавки с последующим тщательным перемешиванием. Количество добавок подбирали так, чтобы концентрация радикалов в облученном ПП с добавкой составляла около 60% от концентрации радикалов в облученном чистом ПП при облучении до доз 30—70 $Mrad$.

Как видно из табл. 3, количество геля, образованного при облучении ПП с добавками акцепторов, почти такое же, как в исходном ПП.

Таблица 3

Количество геля (%) в изотактическом ПП, облученном с добавками акцепторов радикалов и электронов

Добавка	Доза облучения, $Mrad$								
	10	15	20	30	50	75	100	150	200
Гидрохинон, 0,5 вес. %	19	26	33	41	52	65	69	75	80
Антрацен, 0,35 вес. %	17	28	34	43	54	64	71	74	80
Двуххлористое олово, 5 вес. %	21	30	35	40	56	65	70	75	80
Без добавок	0	14	28	48	66	70	73	77	81

Следует учитывать также, что антрацен или гидрохинон являются ингибиторами радиационно-химического процесса в результате акцептирования ими энергии возбуждения из системы, и часть поглощенной энергии будет рассеиваться еще до распада молекулы на радикалы. Следовательно, роль радикальных реакций в процессе образования поперечных связей в изотактическом ПП, по-видимому, невелика. Таким образом, образование межмолекулярных спивок в изотактическом ПП происходит, очевидно, при взаимодействии возбужденных двойных связей с цепями полимера, причем энергия, необходимая для возбуждения двойных связей, должна передаваться по цепям полимера [30].

В процессе спшивания ПП принимают участие, главным образом, концевые двойные связи, обладающие более высокой подвижностью, необходимой для того, чтобы приблизиться на достаточно близкое расстояние к соседней цепи. Способность винилиденовых двойных связей взаимодействовать с полимерными цепями, возможно, связана с присутствием в ее составе четвертичного углеродного атома, способствующего локализации на двойной связи энергии возбуждения.

Малую роль радикальных реакций при радиолизе изотактического ПП можно объяснить особенностями его структуры. Цепи изотактического ПП имеют спиральную форму [23], причем метильные группы находятся на наружной стороне спирали, что в сочетании с малой подвижностью сегментов полимерных цепей в кристаллических областях создает затруднения для сближения полимерных цепей на такое расстояние, чтобы находящиеся в макромолекулах радикалы могли рекомбинировать.

В аморфном ПП с добавкой акцепторов радикалов гель не образовался даже при облучении его до дозы 150 Мрад. Это указывает на значительную роль радикалов в процессе спшивания аморфного ПП. Цепи аморфного ПП имеют нерегулярное строение, их сегменты более подвижны, чем в изотактическом ПП, и это способствует рекомбинации радикалов, находящихся в макромолекулах. Аморфный ПП спшивается лучше изотактического, что очевидно объясняется большей ролью радикалов в процессе спшивания аморфного ПП. Так, выход реакции спшивания, определенный методом набухания, для аморфного ПП равен 0,8, для изотактического — 0,3; отношение вероятности деструкции к вероятности спшивания для аморфного ПП равно 0,4, для изотактического — 0,75.

ПП является полимером, который легко окисляется уже при комнатной температуре. Так, энергия активации процесса окисления ПП равна 21,8 ккал/моль, тогда как полиэтилена низкого давления — 31,9 ккал/моль [24]. Первичными кислородсодержащими группами в ПП являются гидроперекисные, которые в дальнейшем могут превращаться в кислородсодержащие группы другого строения [25]. Связанный кислород оказывает большое влияние на радиолиз ПП. Так, если увеличить количество связанного кислорода в изотактическом ПП с 0,05 до 0,4 вес. %, то доза гелеобразования увеличивается с 6,5 до 35 Мрад (табл. 1).

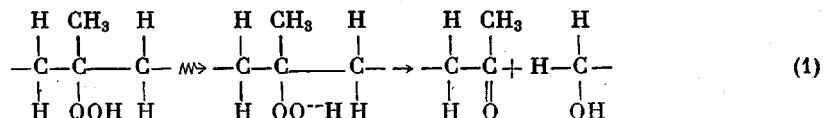
Среди активных кислородсодержащих групп, оказывающих свое влияние на радиолиз ПП, находятся гидроперекисные группы. Если ПП перед облучением прогреть в вакууме при 160°, то доза гелеобразования такого ПП снижается с 6,5 до 4,5 Мрад, количество геля в прогретом ПП также больше, чем в непрогретом (табл. 4, столбцы 2 и 3).

Таблица 4
Содержание гель-фракции в ПП

Доза облучения, Мрад	Содержание гель-фракции, %						
	в непрогретом ПП	в прогретом перед облучением ПП	в окисленном ПП	в окисленном ПП с добавкой 0,35 вес. % антрацена	в отожженном ПП	в неотожженном ПП	в неотожженном ПП с добавкой 0,15 вес. % гидрохинона
10	10	36	—	14	10	—	—
20			30	48			
30	48	60	53	60	48	38	42
50	66	70	62	67	66	47	51
75	72	75	71	73	72	51	53
100	76	77	74	76	76	53	54

Большой выход геля в прогретом ПП можно объяснить тем, что при прогреве часть активных кислородсодержащих групп распадалась. Кислородсодержащими группами, распавшимися при такой температуре, являются в основном гидроперекисные группы, так как их термическая устойчивость наиболее низка; энергия активации распада гидроперекисных групп в ПП равна 25 ккал/моль [26, 27], гидроперекисные группы ПП распадаются при 150° [14]. Активные кислородсодержащие группы расходуются при облучении. При дозе облучения, равной дозе гелеобразования, они практически исчезают [28]. Возможный механизм распада гидроперекисных

групп при облучении может быть представлен в виде схемы:



Этот механизм подтверждается следующими фактами.

а. В облученном ПП методом ИК-спектроскопии было обнаружено накопление карбонильных и гидроксильных групп, причем в области малых доз облучения скорость накопления карбонильных групп значительно больше, чем в области больших доз (рис. 2).

б. $[\eta]$ при пиролизе изотактического ПП в начале облучения падает примерно в два раза, а при радиолизе окисленного ПП падает больше, чем в пять раз. Присутствие в ПП кислородсодержащих групп, по-видимому,

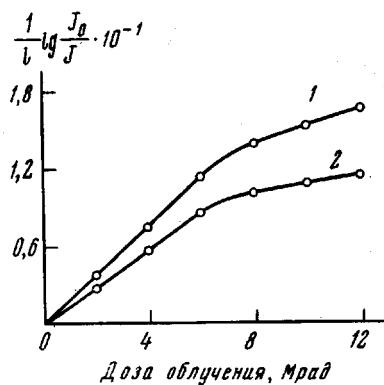


Рис. 2. Изменение концентрации карбонильных (1) и винилиденовых (2) групп в зависимости от дозы облучения изотактического ПП. ИК-спектры снимали методом сравнения

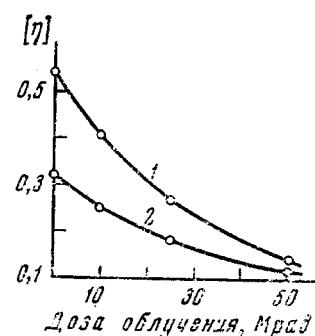


Рис. 3. Изменение $[\eta]$ облученного аморфного ПП неотожженного (1) и отожженного после облучения (2)

способствует протеканию процессов деструкции в этом полимере. Разрывы полимерных цепей при распаде гидроперекисей происходят только в том случае, если гидроперекисные группы присоединены к третичным углеродным атомам [29]. Распад гидроперекисных групп в полиэтилене не инициирует разрыв полимерных цепей [30], так как гидроперекисные группы в этом полимере присоединены к вторичным углеродным атомам.

в. Радиоактивационным анализом не было обнаружено уменьшения количества связанного кислорода при облучении ПП. Следовательно, активные кислородсодержащие группы при облучении переходят в другую, неактивную форму, но кислород остается в составе макромолекул ПП.

Таким образом, влияние активных кислородсодержащих групп, входящих в состав макромолекул ПП, на радиолиз ПП может заключаться в следующем: а) на распад активных кислородсодержащих групп расходуется энергия возбуждения системы; б) при распаде гидроперекисных групп одновременно инициируется распад макромолекул ПП, что ведет к уменьшению молекулярного веса полимера, и, следовательно, к увеличению дозы гелеобразования; в) кислородсодержащие группы в макромолекулах ПП, очевидно, являются препятствием для распространения энергии возбуждения по цепи полимера до винилиденовых двойных связей. Для прохождения энергии возбуждения по цепи полимера, по-видимому, необходимо, чтобы к углеродным атомам в главной цепи был присоединен хотя бы один водородный атом [30].

О расходе гидроперекисных групп при облучении ПП можно судить по рис. 3. ПП, прогретый после облучения в вакууме при 170° , имеет меньшую вязкость по сравнению с непрогретым ПП вследствие распада макромолекул, инициированного распадом гидроперекисных групп. Таким образом, по величине уменьшения $[\eta]$ прогретого ПП по сравнению с непрогретым ориентировочно можно судить о количестве гидроперекисных групп, находящихся в цепях ПП перед прогревом. Как видно на рис. 3, на ранней стадии облучения $[\eta]$ прогретого и непрогретого ПП отличается довольно сильно. С увеличением дозы облучения эта разница уменьшается и при дозе облучения около 50 Мрад нагрев ПП не вызывает уменьшения $[\eta]$ полимера, что указывает на полный распад гидроперекисных групп в ПП.

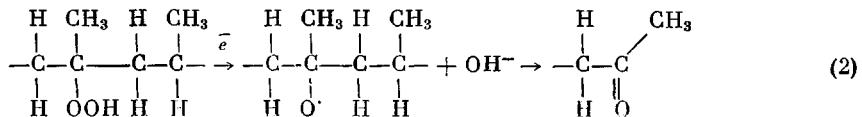
В области малых доз облучения радикалы при радиолизе ПП играют значительно большую роль, чем в области больших доз. Как видно на рис. 4, коэффициент защиты ПП антраценом в области малых доз имеет отрицательное значение, т. е. в области малых доз облучения антрацен является сенсибилизатором процесса радиационного сплавления ПП. Такое же действие на радиолиз ПП оказывают гидрохинон и двуххлористое олово. В присутствии акцепторов радикалов доза гелеобразования для ПП в виде пленки снизилась с 13 до 5 Мрад. В области больших доз облучения акцепторы радикалов оказывают незначительное защитное действие на процесс образования геля в ПП. Такое резкое

изменение характера влияния акцепторов радикалов на радиолиз ПП указывает на различные механизмы радиолиза полимера в области больших и малых доз облучения. Это различие вызывается, по-видимому, присутствием в ПП активных кислородсодержащих групп. При радиолизе эти группы распадаются. Акцепторы радикалов могут взаимодействовать со свободными радикалами, образующимися при распаде активных кислородсодержащих групп, и тем самым предотвращать разрывы полимерных цепей, что приведет к уменьшению дозы гелеобразования. Меньше всего связанного кислорода находится в ПП типа Моплен А-2. При облучении этого ПП с добавкой антрацена снижение дозы гелеобразования не отмечалось. При облучении окисленного ПП с акцептирующими добавками их сенсибилизирующее действие на процесс образования геля в полимере является особенно заметным (табл. 4, столбцы 4 и 5). Окисление ПП производили путем перемешивания раствора ПП в ксиоле при 130° в атмосфере воздуха в течение 15 мин.

Рис. 4. Изменение коэффициента защиты изотактического ПП антраценом в зависимости от дозы облучения

изменение характера влияния акцепторов радикалов на радиолиз ПП указывает на различные механизмы радиолиза полимера в области больших и малых доз облучения. Это различие вызывается, по-видимому, присутствием в ПП активных кислородсодержащих групп. При радиолизе эти группы распадаются. Акцепторы радикалов могут взаимодействовать со свободными радикалами, образующимися при распаде активных кислородсодержащих групп, и тем самым предотвращать разрывы полимерных цепей, что приведет к уменьшению дозы гелеобразования. Меньше всего связанного кислорода находится в ПП типа Моплен А-2. При облучении этого ПП с добавкой антрацена снижение дозы гелеобразования не отмечалось. При облучении окисленного ПП с акцептирующими добавками их сенсибилизирующее действие на процесс образования геля в полимере является особенно заметным (табл. 4, столбцы 4 и 5). Окисление ПП производили путем перемешивания раствора ПП в ксиоле при 130° в атмосфере воздуха в течение 15 мин.

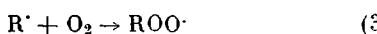
Можно предположить и другой механизм распада кислородсодержащих групп при радиолизе. Так, гидроперекисные группы могут осуществлять захват электронов с последующим образованием непарамагнитного аниона и свободного радикала:



Наличие в системе электроноакцепторных добавок создает условия для процессов захвата тепловых электронов, что должно привести к меньшей вероятности захвата электронов гидроперекисными группами.

Количество геля в облученном изотактическом ПП зависит от обработки образца после облучения. Если облученный в вакууме ПП перед экспонированием на воздухе отжечь при 150—160°, то количество геля в нем будет больше (табл. 4, столбцы 6, 7). Увеличение выхода геля при отжиге ПП обычно объясняется рекомбинацией при отжиге радикалов, стабилизированных в полимере [14]. Исходя из этого явления «задержанного эффекта сшивания», обычно делается вывод о том, что вообще сшивание ПП под действием облучения происходит путем рекомбинации радикалов [34].

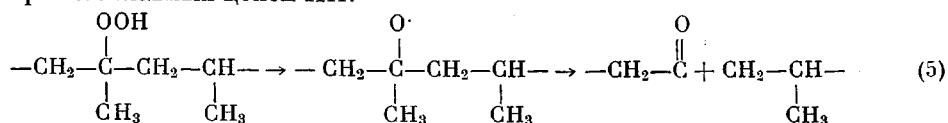
Разница между количеством геля в отожженном и неотожженном ПП может происходить и по другой причине. При вскрытии ампулы с ПП без предварительного отжига, свободные радикалы, стабилизированные в полимере, реагируют с кислородом воздуха, образуя пероксирадикалы



Радикал ROO^\cdot способен отрывать от цепи полимера атом водорода и превращаться в гидроперекисную группу



При этом вновь образуется радикал R'' , способный продолжать цепь. При определении количества геля в ПП путем вымывания из раствора растворимой фракции горячим кислолом, происходит распад гидроперекисей с одновременным разрывом главных цепей ПП:



При этом количество растворимой фракции увеличивается.

Для того, чтобы выявить протекание процессов, описываемых произведенными выше реакциями, ПП облучали с добавкой гидрохинона без последующего отжига облученного полимера. При этом, если описанные выше процессы действительно имеют место, количество геля в ПП с добавкой гидрохинона должно быть больше, чем без добавки, так как гидрохинон будет реагировать со свободными радикалами, и это приведет к уменьшению числа разрывов полимерных цепей. Как видно из табл. 4, столбцы 6—8, добавка гидрохинона действительно увеличивает количество геля в неотожженном ПП. Таким образом, одной из причин разного количества геля в отожженном и неотожженном ПП является увеличенная деструкция цепей неотожженного полимера. Высокая доза гелеобразования ПП объясняется, по-видимому, двумя факторами: присутствием в цепях ПП кислородсодержащих групп и недостаточным количеством двойных связей в ПП в начале облучения. Так как двойные связи образуются в процессе облучения ПП, то только после облучения до некоторой дозы накапливается определенное количество этих двойных связей.

Изменение свойств ПП зависит от того, какой из этих факторов преобладает. Если в ПП велико содержание связанного кислорода, и молекулярный вес полимера достаточно велик, то поведение ПП при облучении будет определяться влиянием кислородсодержащих групп. Характеристическая вязкость такого ПП падает при облучении его вплоть до дозы гелеобразования (рис. 5). Падение $[\eta]$ вызывается деструкцией полимерных

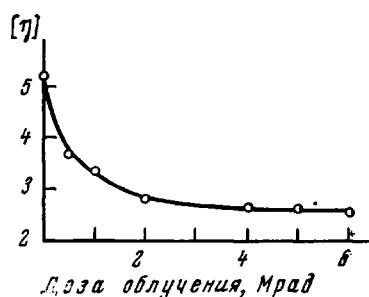


Рис. 5. Изменение $[\eta]$ изотактического ПП в зависимости от дозы облучения

цепей. Так, ранее было показано, что цепи этого типа ПП при облучении его до дозы, почти равной дозе гелеобразования, сохраняют линейное строение [28]. Эти данные подтверждаются также другими факторами. Например, зависимость обратного молекулярного веса от дозы облучения в двойных логарифмических координатах представляет собой прямую линию, что указывает на то, что при облучении ПП до доз, меньших чем доза гелеобразования, число разрывов полимерных цепей прямо пропорционально дозе облучения, т. е. вплоть до дозы гелеобразования идет в основном деструкция полимерных цепей.

На рис. 2 видно, что скорость накопления карбонильных групп при облучении ПП, часть из которых образуется при распаде активных кислородсодержащих групп, резко уменьшается вблизи дозы гелеобразования,

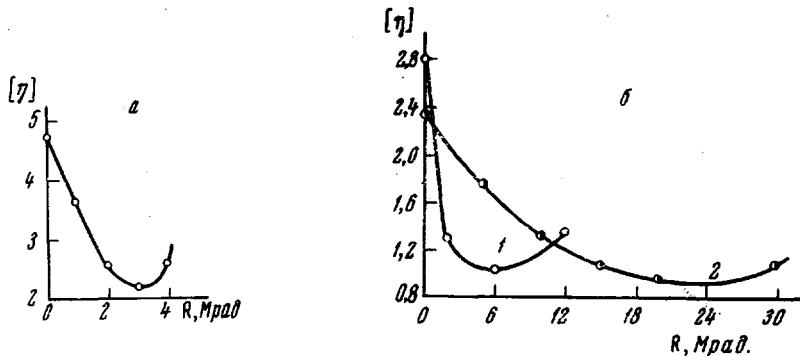


Рис. 6. Изменение характеристической вязкости в зависимости от дозы облучения изотактического ПП:

a — прогретого перед облучением при 170°; *b* — типа Моплен А-2 (1) и изотактического ПП типа А (2)

что может служить указанием на их расход. Одновременно с уменьшением скорости образования карбонильных групп скорость накопления винилиденовых двойных связей также резко уменьшается. Это уменьшение скорости накопления винилиденовых двойных связей можно объяснить увеличением скорости исчезновения двойных связей, т. е. увеличением скорости образования межмолекулярных сшивок. По-видимому, активные кислородсодержащие группы препятствуют расходу двойных связей при облучении. При уничтожении части активных кислородсодержащих групп путем прогрева ПП перед облучением до 170° сшивание в полимере начинается задолго до дозы гелеобразования, что видно из графика изменения $[\eta]$ при облучении прогретого ПП (рис. 6). Деструкции аморфного ПП, по-видимому, также способствуют четвертичные углеродные атомы в его цепи [28].

В ПП, имеющих незначительное количество связанного кислорода, основным фактором, определяющим дозу гелеобразования, является накопление в полимере двойных связей. При этом большое значение имеет молекулярный вес ПП. Чем меньше молекулярный вес ПП, тем большее число макромолекул полимера должно разорваться для образования необходимой концентрации винилиденовых двойных связей.

Накопление винилиденовых двойных связей в изотактическом ПП типа А в разные интервалы облучения (результаты по данным ИК-спектров, полученных методом сравнения) таково:

Интервал дозы облучения, Mrad	0—10	10—20	20—30	30—40	40—50	50—75	75—100	100—125
Количество винилиденовых двойных связей на 1000 мономерных единиц	0,244	0,194	0,130	0,108	0,093	0,078	0,078	0,078

Винилиденовые двойные связи в этом случае, очевидно, начинают расходоваться задолго до дозы гелеобразования.

Как видно, скорость накопления винилиденовых двойных связей наиболее высокая при малых дозах облучения. С увеличением дозы облучения эта скорость уменьшается и после дозы облучения, равной дозе гелеобразования, накопление винилиденовых двойных связей идет с одинаковой скоростью. $[\eta]$ облученных ПП типа Моплен А-2 и А после некоторого падения увеличивается при приближении к дозе гелеобразования, что указывает на то, что поперечные связи в этих полимерах начинают образовываться задолго до начала гелеобразования (рис. 6, б).

Таким образом, механизм радиолиза ПП зависит от молекулярного веса полимера, содержания в нем кислородсодержащих групп и подвижности сегментов полимерных цепей. В различных ПП соотношение этих факторов различное, и с этим, очевидно, связан большой разброс в величине дозы гелеобразования, выхода сшивания и разрывов, отношения вероятности деструкции к вероятности сшивания и других данных, приводимых для ПП различными авторами.

Выходы

1. Исследованы некоторые вопросы, касающиеся механизма образования межмолекулярных связей при облучении полипропилена. В результате этого исследования установлено: а) основная часть межмолекулярных связей при облучении изотактического ПП, по-видимому, образуется при реакциях двойных связей, в основном винилиденового типа, возникающих при разрывах полимерных цепей; б) роль реакций сшивания, идущих с участием свободных радикалов в изотактическом ПП при комнатной температуре, по-видимому, невелика; в) расход двойных связей винилиденового типа при облучении изотактического ПП осуществляется в результате взаимодействия возбужденных двойных связей с цепью полимера; г) основная часть поперечных связей при облучении аморфного ПП образуется при рекомбинации свободных радикалов.

2. Показано, что некоторые кислородсодержащие группы, присутствующие в составе макромолекул ПП, препятствуют образованию межмолекулярных связей при радиолизе полимера. Рассмотрен возможный механизм действия гидроперекисных групп.

3. Гелеобразование в ПП начинается только после облучения до значительных доз (примерно до 100 *Мрад*) после того, как прореагируют все кислородсодержащие группы, вызывающие деструкцию полимерных цепей, и накапливается достаточное количество двойных связей.

4. Изучена кинетика накопления двойных связей и карбонильных групп при облучении ПП. Показано, что после начала гелеобразования скорость накопления винилиденовых двойных связей уменьшается, что, по-видимому, связано с большей скоростью расхода двойных связей после дозы гелеобразования. Скорость накопления карбонильных групп до дозы гелеобразования больше, чем после начала гелеобразования.

5. Показано, что увеличение гель-фракции в отожженном после облучения ПП связано не только с дополнительным сшиванием в результате рекомбинации свободных радикалов, стабилизованных в полимере, но и с предотвращением деструкции макромолекулы на гидроперекисных группах, образующихся при вскрытии неотожженных ампул. Подсчитаны величины радиационного выхода сшивания в изотактическом и аморфном ПП.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Miller, F. I. Lawton, I. S. Balwit, J. Polymer Sci., 14, 503, 1954.
2. R. M. Black, B. I. Lyons, Nature, 180, 1347, 1957.
3. R. M. Black, B. I. Lyons, Proc. Roy. Soc., A253, 322, 1959.
4. F. B. Waddington, J. Polymer Sci., 31, 221, 1958.
5. R. Salovey, F. R. Dammount, J. Polymer Sci., A1, 2155, 1963.
6. R. W. Keyser, B. Clegg, H. Dole, J. Phys. Chem., 67, 300, 1963.
7. W. Schnebel, M. Dole, J. Phys. Chem., 67, 295, 1963.
8. G. D. Cooper, A. R. Gilbert, J. Polymer Sci., 38, 275, 1959.
9. P. Alexander, R. H. Black, A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A232, 31, 1959.
10. T. Bredley, H. W. Melville, T. C. Robb, Proc. Roy. Soc., A236, 339, 1956.
11. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
12. А. Heinbein, T. Schneider, J. Phys. Chem., 19, 367, 1959.
13. R. Simha, L. A. Wall, P. S. Blatz, J. Polymer Sci., 5, 615, 1950.
14. H. Sobue, I. Tasima, Nature, 188, 315, 1963.
15. R. P. Gupta, Kolloid-Z., 174, 74, 1961.
16. R. P. Gupta, J. Phys. Chem., 66, 849, 1962.
17. Х. Собуэ, И. Тасима, Е. Табата, Корея Когаку дзасси, 62, 136, 1959.
18. H. Z. Murry, K. T. Thornton, Analyt. Chem., 24, 318, 1952.
19. Н. А. Словохотова, З. Ф. Ильчева, Л. А. Васильев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 608, 1964.
20. A. Chapiro, J. Polymer Sci., 34, 439, 1959.
21. V. S. Krasnansky, B. G. Aschhamer, M. S. Parker, SPE Trans., 1, 133, 1961.
22. R. Simha, J. Chem. Phys., 24, 796, 1956.
23. Д. Натта, Успехи химии, 30, 292, 1961.
24. Е. Н. Матвеева, Н. П. Лазарева, М. З. Кремень, Авт. свид. № 658346/23, 1960.
25. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 751, 1963.
26. М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 932.
27. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 2, 918, 1962.
28. Р. А. Веселовский, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 8, 744, 1966.
29. М. Юкио, Я. Кэйти, М. Сэйсиро, И. Хируфуми, Кобунси кагаку, 22, 97, 1965.
30. M. Dole, D. E. Milner, T. F. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1580, 1958.
31. Crystalline olefin polymer, Editors R. A. Raff, K. W. Doak, New-York, London, Sidney, 1985, стр. 845.

SOME PROBLEMS OF RADIATION CHEMISTRY OF POLYPROPYLENE

R. A. Veselovskii, S. S. Leshchenko, V. L. Karpov

Summary

Mechanism of radiolysis of polypropylene (PP) depends on its molecular weight, content of oxygen and segmental mobility of polymer chains. In different samples the relative role of these factors varies which probably accounts for big scatter of radiation-chemical parameters given by different authors. Radiation crosslinking of isotactic PP proceeds mainly through double bonds of vinylidene type, crosslinking of amorphous polypropylene through mainly free radicals.
