

УДК 541.15:678.742

ВЛИЯНИЕ ВИДА И ЭНЕРГИИ ИЗЛУЧЕНИЯ
НА РАДИОЛИЗ ПОЛИПРОПИЛЕНА

А. Г. Старенский, Я. И. Лазрентович, А. М. Кабакчи

Полипропилен относится к числу полимеров, в которых при облучении, наряду с процессами спшивания, протекают с высокой скоростью процессы деструкции. Гель-фракция образуется в этом полимере только при больших дозах, а при малых дозах наблюдается лишь его деструкция [1, 2].

Механизм процессов, протекающих в полипропилене при облучении, остается до сих пор невыясненным [2]. Для выяснения природы начальных стадий радиолиза этого полимера важное значение имеет изучение влияния величины линейной передачи энергии (ЛПЭ) на выходы образующихся продуктов. Применительно к полипропилену данные по этому вопросу в литературе отсутствуют.

Настоящая работа имела своей целью исследовать влияние изменений ЛПЭ в широких пределах на процессы структурирования и деструкции полипропиленена, а также на происходящие в этом полимере при облучении процессы образования винилиденовых, диеновых и триеновых связей.

Методика эксперимента

Объектом исследования являлся нестабилизированный изотактический полипропилен промышленного изготовления с мол. вес. $3,459 \cdot 10^5$. Из гранул полипропиленена по стандартной методике (220° , давление $35-45 \text{ кг/см}^2$) прессовали пленки толщиной 300 и 60 мк . Для удаления гидроперекисей, присутствующих в исходном полимере [2, 3], пленки перед облучением прогревали в вакууме ($10^{-3}-10^{-4} \text{ мм}$) при 150° в течение одного часа.

Пленки подвергали облучению γ -излучением Co^{60} и α -частицами с энергией 28 МэВ при мощности доз от 1000 до $50\,000 \text{ рад/сек}^*$. Рассчитанные значения ЛПЭ этих видов излучения в полипропилене равны соответственно 0,2 и $30,0 \text{ КэВ/мк}$. Поглощенную дозу при γ -облучении определяли ферросульфатным раствором и при помощи пленок из диацетата целлюлозы, облучавшихся вместе с пленками полипропиленена в условиях электронного равновесия, а при облучении α -частицами — по методике [4]. Погрешность измерения величины поглощенной дозы во всех случаях не превышала $\pm 3\%$. Облучение образцов проводили в вакууме $10^{-3}-10^{-4} \text{ мм}$. После облучения, не нарушая вакуума, пленки подвергали отжигу в течение 1 часа при 150° , что согласно [5], позволяет понизить концентрацию стабилизированных радикалов и носителей зарядов практически до нуля. Облученный продукт после отжига становится устойчивым к действию кислорода воздуха.

В облученных образцах после отжига определяли изменение характеристической вязкости, содержание гель-фракции и изменение концентрации винилиденовых, диеновых и триеновых связей. Определение содержания гель-фракции производили путем взвешивания образцов, находившихся в алюминиевых перфорированных цилиндрах, до и после их обработки кипящим α -ксилолом в течение 40 час. Характеристическую вязкость и молекулярный вес облученного полипропиленена определяли измерением времени истечения растворов полимера в толуоле при 85° в вискозиметре Оствальда. При расчетах молекулярного веса применяли формулу $[\eta] =$

* Облучение γ -лучами (Co^{60}) проводили на установках УК-70 000 и УКП-30 000 Института физической химии АН УССР, а α -частицами — на циклотроне Института физики АН УССР.

$= 9.6 \cdot 10^{-4} M^{0.63}$ [6]. Изменение концентрации винилиденовых связей определяли на приборе UR-20 при длине волны 1645 cm^{-1} , а диеновых и триеновых связей — на спектрофотометре СФ-4.

Результаты и их обсуждение

Проведенные опыты показали, что полипропилен при низких дозах разлагается. На рис. 1, а приведена зависимость изменения характеристической вязкости от дозы при облучении γ -лучами и α -частицами. Скорость деструкции полипропилена до доз порядка 5 Мрад одинакова для обоих видов излучения. Рассчитанный радиационный выход процесса деструк-

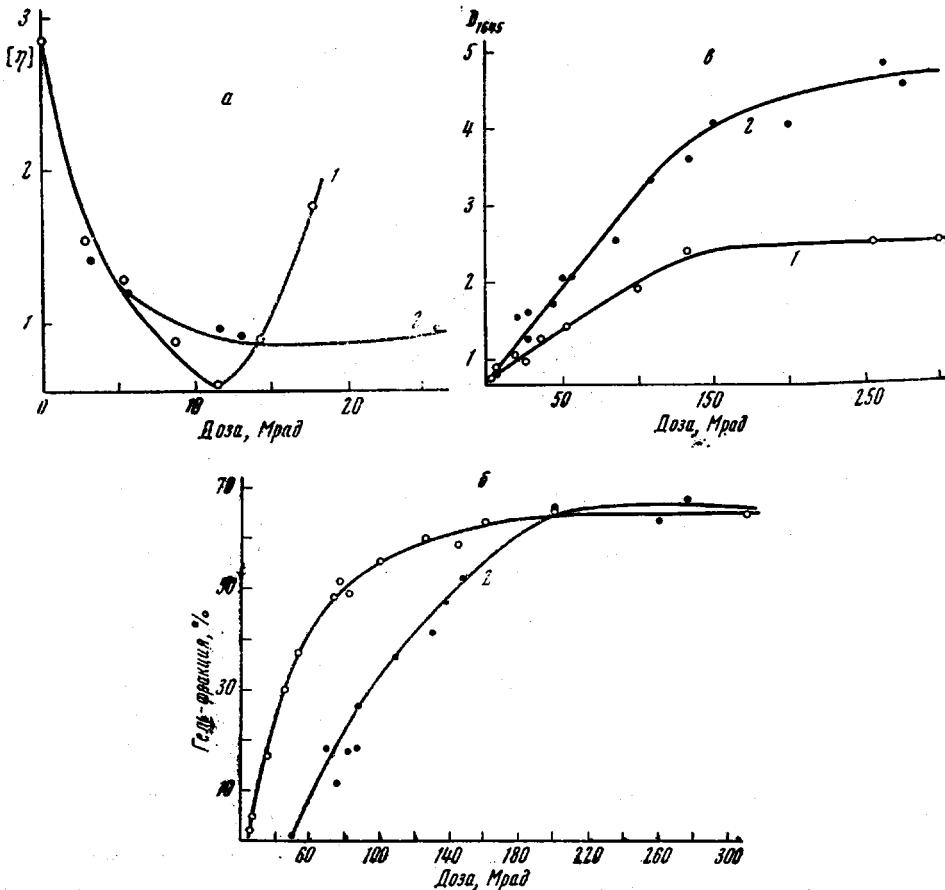


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости (а), содержания гель-фракции (б) и оптической плотности пленок при длине волны 1645 cm^{-1} (в) в процессе облучения полипропилена в зависимости от дозы; γ -облучение (1) и облучение α -частицами (2)

ции на этом участке поглощенных доз оказался равным 0,86 связей на 100 эв. При γ -облучении характеристическая вязкость полимера проходит через минимум в области 10 Мрад и при больших дозах увеличивается. При действии α -частиц обнаружено более медленное увеличение характеристической вязкости выше дозы 10 Мрад.

Гель-фракция в полипропилене, облученном γ -лучами, появляется при 25 Мрад, затем ее содержание резко возрастает и при дозе 150 Мрад достигает насыщения (рис. 1, б). При облучении α -частицами гелеобразование начинается при дозах 50 Мрад и при 200 Мрад наблюдается насыщение. Если произвести обработку полученных данных согласно теории Чарлзби [7], т. е. построить зависимость $S + \gamma S$ от обратной дозы, то обнаружива-

ется, что отношение вероятности деструкции к вероятности сшивания равно при γ -облучении 0,73, а при α -облучении — 0,90. Принимая во внимание минимальное значение молекулярного веса полипропилена $2,742 \cdot 10^4$, полученное после облучения полимера дозой 10 Мрад, были рассчитаны радиационные выходы сшивания, которые оказались равными для γ -излучения 0,50 и для α -частиц — 0,31 сшивок на 100 эв. Следует отметить, что для γ -излучения полученные величины совпадают с литературными данными [1, 5, 8].

При исследовании изменения концентрации винилиденовых связей в облученном полипропилене выяснилось, что оптическая плотность пле-

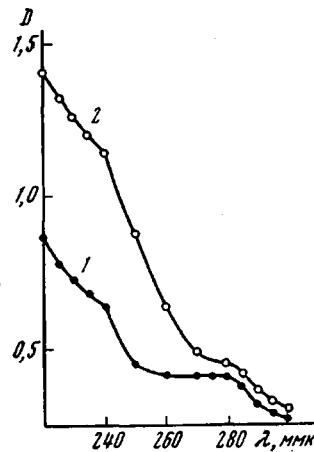


Рис. 2

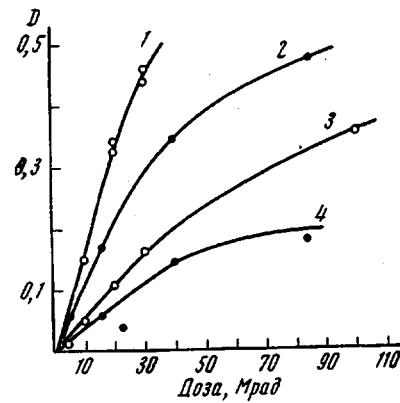


Рис. 3

Рис. 2. УФ-спектры пленок полипропилена до облучения (1) и после облучения (2)

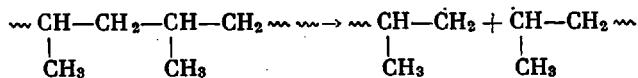
Рис. 3. Изменение оптической плотности пленок полипропилена при 240 (1, 2) и при 280 мкм (3, 4) в зависимости от дозы; γ -излучение (1, 3), облучение α -частицами (2, 4)

нок при длине волны 1645 см^{-1} возрастает с повышением дозы, как это показано на рис. 1, в. Скорость накопления этого типа связей в интервале от 5 до 100 Мрад прямо пропорциональна поглощенной дозе. Однако при дозах больших 100 Мрад наблюдается насыщение концентрации винилиденовых связей, что указывает на их расходование в процессе облучения. Оказалось, что при действии α -частиц образуется намного больше винилиденовых связей, чем при действии γ -излучения при одной и той же поглощенной дозе.

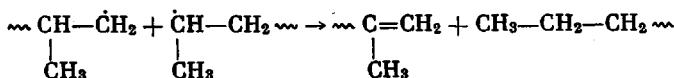
На рис. 2 приведены спектры поглощения пленок полипропилена толщиной 60 мк в УФ-области до и после облучения их γ -лучами. Аналогичные спектры были получены и при действии α -частиц. Из этого рисунка видно, что при длинах волн 240 и 280 мкм обнаруживаются небольшие максимумы поглощения, которые, согласно данным [9], соответствуют поглощению диеновыми и триеновыми связями полимера. Характер накопления диеновых и триеновых связей в полипропилене при облучении теряет свою энергию в облучаемой среде равномерно по всему объему, связи накапливаются в полимере с большей скоростью, чем при действии α -частиц. Видно, что при γ -облучении диеновые и триеновые редь с тем, что γ -излучение (точнее вторичные комптоновские электроны) α -части.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что γ -излучение и α -частицы по-разному влияют на происходящие при облучении полипропилена химические реакции. Это различие связано в первую очередь с тем, что α -частицы создают очень плотные цилиндрические треки с высокими концентрациями первичных химически активных частиц.

Известно [9–11], что при облучении полипропилена образуются различного рода радикалы, а около 97% из всех газообразных продуктов приходится на долю водорода [12]. Полученные в настоящей работе данные указывают на значительную роль radicalных процессов и позволяют высказать соображения относительно механизма реакций, протекающих при радиолизе полипропилена. В результате ионизации и возбуждения макромолекул полимера происходит отрыв атомов водорода и разрыв главной цепи. Отрыв атомов водорода приводит к образованию радикалов алкильного, аллильного и других типов [9–11]. При разрыве главной цепи по схеме



образующиеся радикалы диспропорционируют с образованием пропильных групп и винилиденовых связей



Протекание процессов по вышеприведенным схемам подтверждается экспериментальными данными. Так, при низких дозах полипропилен разлагается, причем в треках α -частиц возникают повышенные концентрации радикалов и большая их часть диспропорционирует с образованием винилиденовых связей. Поэтому при α -облучении скорость образования винилиденовых связей выше, чем при γ -облучении. В настоящей работе показано, что только при больших дозах, когда в полимере накоплено достаточное количество винилиденовых связей, наблюдается образование пространственной сетки. Можно предположить, что в образовании сшивок большую роль играют винилиденовые связи аналогично тому, как это наблюдается при радиационном сшивании полиэтилена. В полипропилене также, как и в полиэтилене, протекают, по-видимому, процессы по механизму, предложенному в [13] и в [14, 15]. Согласно этому механизму, в результате миграции энергии в виде заряда из области трека заряженной частицы в объем и локализации его на винилиденовых связях образуются винилиденовые ионы, находящиеся в возбужденном состоянии, которые взаимодействуют с нейтральными винилиденовыми связями, давая после нейтрализации заряда тепловыми электронами сшивки между макромолекулами. Такой механизм образования сшивок в полиэтилене был подтвержден в работе [16]. В полипропилене, вероятно, миграция энергии на большие расстояния не осуществляется. Можно полагать, что кислородсодержащие группы в макромолекулах полипропилена являются препятствием [2] для распространения энергии излучения по цепи полимера до винилиденовых связей, находящихся на концах полимерной молекулы. При γ -облучении возбуждается большая часть винилиденовых связей, чем при α -облучении вследствие более равномерного распределения поглощенной энергии в облучаемой среде. Поэтому расходование винилиденовых связей и образование гель-фракции в случае действия γ -излучения начинается при более низких значениях доз, чем при действии α -частиц. По-видимому, по этой же причине обнаруживается большая эффективность γ -излучения в процессе образования диеновых и триеновых связей.

Выходы

1. Исследовано действие γ -излучения (Co^{60}) и α -частиц с энергией 28 Мэв на изотактический полипропилен для выяснения природы начальных стадий радиолиза этого полимера. Показано, что применяемые виды

излучений по-разному влияют на происходящие при облучении полипропилена радиационно-химические процессы.

2. Установлено, что α -частицы менее эффективны в процессе сшивания полипропилена, накопления диеновых и триеновых связей, чем γ -излучение. Однако α -частицы более эффективны в процессе образования винилиденовых связей.

3. Полученные данные свидетельствуют о значительной роли радикальных реакций, протекающих в полипропилене, в физико-химической и химической стадиях радиолиза.

Институт физической химии
АН УССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1969

Литература

1. Р. А. Веселовский, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 26S.
2. Р. А. Веселовский, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А10, 760, 1968.
3. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, Ж. физ. химии, 41, 2951, 1967.
4. Я. И. Лаврентович, А. Б. Зверев, А. А. Великовский, А. М. Кабакчи, Химия высоких энергий, 3, 147, 1969.
5. H. Sobue, Y. Tasima, Nature, 188, 315, 1960.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 322.
7. А. Чарлз, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 137.
8. R. Black, B. Lyons, Nature, 180, 1346, 1957.
9. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 3, 81, 1969.
10. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Химия высоких энергий, 3, 74, 1969.
11. M. Iwasaki, T. Tchikawa, K. Togiyama, J. Polymer Sci., B5, 423, 1967.
12. R. Hornbeck, W. Parkinson, U. S. At. Energy Comm. Rept-OR NI-2413, Aug., 1957.
13. M. Dole, M. Fallgatter, K. Katsumara, J. Phys. Chem., 70, 62, 1966.
14. J. Auegbach, Polymer, 8, 63, 1967.
15. J. Auegbach, Polymer, 9, 1, 1968.
16. Я. И. Лаврентович, А. Б. Зверев, Е. И. Нижник, А. М. Кабакчи, Сообщение по радиационному модифицированию полимеров, изд-во «Наука», 1968.

EFFECT OF KIND AND ENERGY OF IRRADIATION ON RADIOLYSIS OF POLYPROPYLENE

A. G. Staren'kii, Ya. I. Lavrentovich, A. M. Kabakchi

Summary

Isotactic polypropylene has been irradiated with γ -rays and with α -particles with energy 28 Mev. Effect of structure of the track of the charged particles on the chemical processes has been shown. At low doses polypropylene is degraded with yield 0.86 bonds per 100 ev, at higher doses it is crosslinked. At γ -irradiation the gel-fraction is revealed at 25 Mrad, at irradiation with α -particles at 50 Mrad. The rate of accumulation of vinylidene bonds is higher at α -irradiation, but the rate of diene and triene sequences formation is higher at γ -irradiation. Considerations on the mechanism of the primary reactions of the radiolysis have been proposed.
