

УДК 541(64+15)

ДЕЙСТВИЕ  $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕН-1*Соболева Н.С., Лещенко С.С., Карпов В.Л.*

Исследовано влияние  $\gamma$ -излучения на растворимость, физико-механические показатели, ненасыщенность, характеристическую вязкость поли-4-метилпентена-1. Идентифицированы газообразные продукты радиолиза и предложены схемы их образования.

Поли-4-метилпентен-1 (ПМП) — кристаллический [1] полиолефин с уникальными свойствами — низкой плотностью [2], хорошими физико-механическими, диэлектрическими и акустическими характеристиками [3—5], высокой теплостойкостью, оптической прозрачностью и газопроницаемостью [3, 4, 6, 7]. Известно большое количество работ, посвященных изучению особенностей и механизма термической и термоокислительной деструкции этого полимера [8, 9], а также ингибированию процессов окисления в этом полимере различными добавками [10, 11]. В работе [12] рассмотрены вопросы, связанные с переработкой этого полимера. Действие ионизирующих излучений на ПМП изучено мало. В работах [13, 14] проведено исследование ПМП методом ЭПР и идентифицированы свободные радикалы, возникающие при  $\gamma$ -облучении. Влияние ионизирующего излучения на вязкоупругие свойства ПМП рассмотрены в работе [15].

Данная работа посвящена изучению особенностей радиационно-химических процессов в ПМП и изменения его свойств после облучения.

Образцы облучали на воздухе или в предварительно вакуумированных до  $10^{-3}$  тор стеклянных ампулах, заполненных гелием,  $\gamma$ -излучением  $^{60}\text{Co}$  при мощности дозы 0,1 МГр/ч. Содержание гель-фракции определяли в аппарате Сокслетта в кияшем кислоле в атмосфере азота. ИК-спектры снимали на приборе «Перкин — Эльмер». Газообразные продукты радиолиза определяли на хроматографе «Цвет 104» на колонке длиной 2 м, заполненной силикагелем С-3, модифицированным 10,0%-ным КОН с программированным изменением температуры от 20 до 100°. Характеристическую вязкость [ $\eta$ ] определяли в декалине при 135° в модифицированном вискозиметре Уббелоде.

На рис. 1 представлена зависимость содержания гель-фракции от дозы излучения при облучении ПМП в инертной атмосфере и на воздухе. Гелеобразование при облучении в инертной атмосфере достигается при дозе ~0,1 МГр, далее идет довольно резкое повышение содержания гель-фракции, достигающее 95% при дозе 3 МГр. Значение  $\beta/\alpha=0,3$ , т. е. ПМП является преимущественно сшивющимся полимером. При облучении ПМП на воздухе гелеобразование также наступает при дозе ~0,1 МГр, но скорость гелеобразования значительно ниже и при дозах до 3 МГр содержание гель-фракции составляет лишь 72%. Значение  $\beta/\alpha=0,6$ , т. е. возрастает вклад процессов деструкции. Пленка ПМП на воздухе вообще не сшивается, что связано с легкой проницаемостью кислорода по всему объему.

На рис. 2 представлены зависимости разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве пленки ПМП, облученной в инертной атмосфере и на воздухе. Видно, что разрушающее напряжение возрастает при облучении в инертной атмосфере дозой 0,1 МГр, а на воздухе — 0,01 МГр, а затем очень резко понижается: при облучении на воздухе — уже при дозе до 0,1 МГр, и более медленно при дальнейшем облучении в инертной атмосфере. Относительное удлинение при разрыве падает почти до нуля для образца, облученного дозой 0,1 МГр на воздухе, и несколько медленнее при облучении в инертной атмосфере.

При исследовании влияния  $\gamma$ -излучения на химическое строение ПМП методом ИК-спектроскопии было обнаружено образование полосы погло-

щения  $885 \text{ см}^{-1}$  при облучении дозой выше 0,4 МГр. Эту полосу приписывают колебаниям винилиденовой связи [16]. Ранее было описано возникновение винилиденовых связей при облучении ПП [17], поли-3-метилбутена-1 [18] и СКЭП [19] и предложены схемы их образования.

В составе газообразных продуктов радиолиза методом гель-хроматографии были обнаружены метан, пропан, *n*-бутан и изобутан. Образование этих же продуктов описано в работе [13]. Кроме того, при облучении ПМП дозами выше 0,1 МГр нами обнаружено появление незначительных количеств непредельных углеводородов — изомеров бутилена. Упоминания об образовании ненасыщенных углеводородов при радиолизе ПМП в литер-

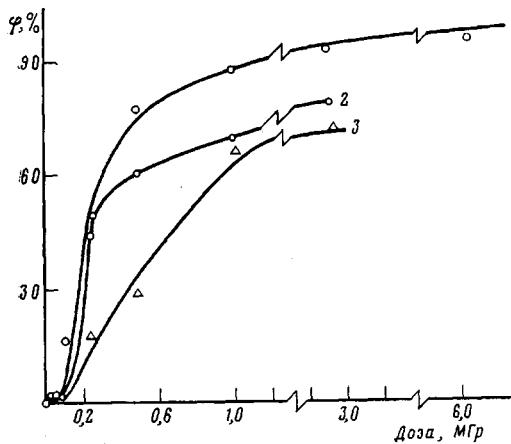


Рис. 1

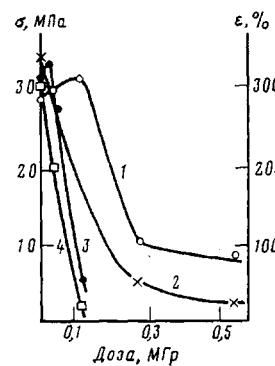
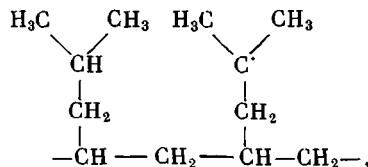


Рис. 2

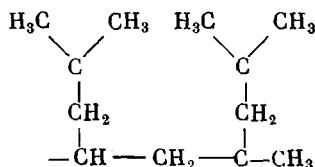
Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции  $\phi$  от дозы излучения при облучении гранул (1, 3) и пленки (2) в инертной атмосфере (1, 2) и на воздухе (3).

Рис. 2. Влияние дозы облучения на разрывное напряжение  $\sigma$  (1, 3) и относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon$  (2, 4) пленки ПМП, облученной в инертной атмосфере (1, 2) и на воздухе (3, 4).

туре нет. Подтверждением образования ненасыщенных газообразных углеводородов является, кроме сравнения с эталоном — изобутиленом, тот факт, что после пропускания газообразных продуктов радиолиза через  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перед запуском в хроматограф в хроматограмме исчезают те пики, которые мы относим к олефинам. Образование водорода при облучении ПМП описано в работе [13]. В настоящей работе определения водорода не проводили, так как его образование при радиолизе не подлежит сомнению. В работе [14] после облучения при 77 К было установлено появление радикала



который при нагревании до комнатной температуры переходит в радикал



Отщепившиеся протоны выделяются с образованием газообразного водорода, а также реагируют с различными радикалами с образованием газообразных углеводородов.

## **Интенсивность хроматографических пиков продуктов радиолиза ПМП**

Доза, МГр	Интенсивность, усл. ед.		
	метан	пропан	изобутан и <i>n</i> -бутан
0,01	12	16	66
0,25	41	49	121
0,50	127	100	210
2,00	146	110	149

В таблице приведены данные при интенсивности хроматографических пиков, относящихся к газообразным продуктам радиолиза (метану, propane, бутану), при различных дозах излучения.

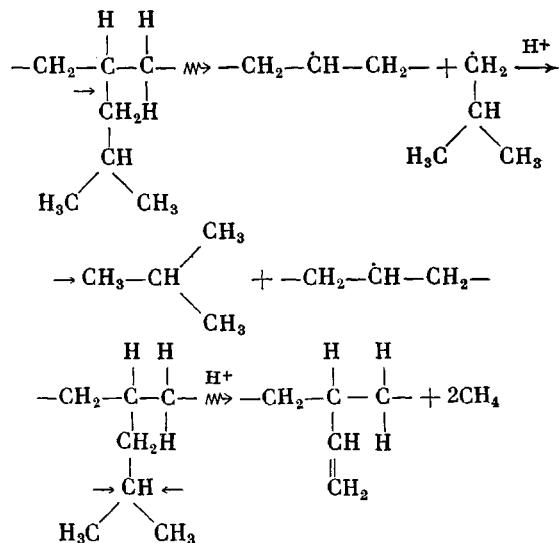
Как видно из данных этой таблицы, при малых дозах излучения в составе газообразных продуктов радиолиза превалируют изомеры бутана. С ростом дозы облучения наблюдается выравнивание концентраций пропана, метана и бутана.

Ниже показано, каким образом изменяется характеристическая вязкость растворов ПМП, облученного дозами 0,05–0,10 МГр, и золь-фракции, экстрагированной из образцов, облученных дозами 0,15 и 0,50 МГр.

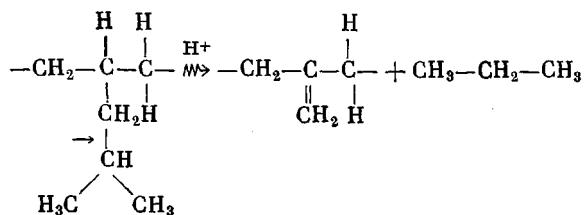
Доза, МГр	0,00	0,05	0,08	0,10	0,15	0,50
[ $\eta$ ]	2,40	1,95	0,61	2,20	0,90 (золь)	0,50 (золь)

Уменьшение значений  $[\eta]$  означает, что при облучении происходит возрастание разветвленности и, соответственно, «компактности» макромолекул ПМП. Как видно из рис. 1, до дозы 0,1 МГр не происходит образования гель-фракции. Увеличение разветвленности, таким образом, может происходить вследствие разрыва основной цепи полимера и одновременного поперечного сшивания, причем деструкция в этой области доз превалирует. В области доз  $\sim 0,1$  МГр происходит образование трехмерных структур, что сказывается на возрастании  $[\eta]$ , а при дальнейшем облучении довольно быстро происходит образование сплошной трехмерной сетки. Вязкость золь-фракции, экстрагированной из образцов ПМП, облученных дозами 0,15 и 0,50 МГр, понижается с ростом дозы, однако значение  $[\eta]=0,9$  свидетельствует о том, что растворимая фракция содержит полимер с достаточно высокой разветвленностью, а не низкомолекулярные продукты.

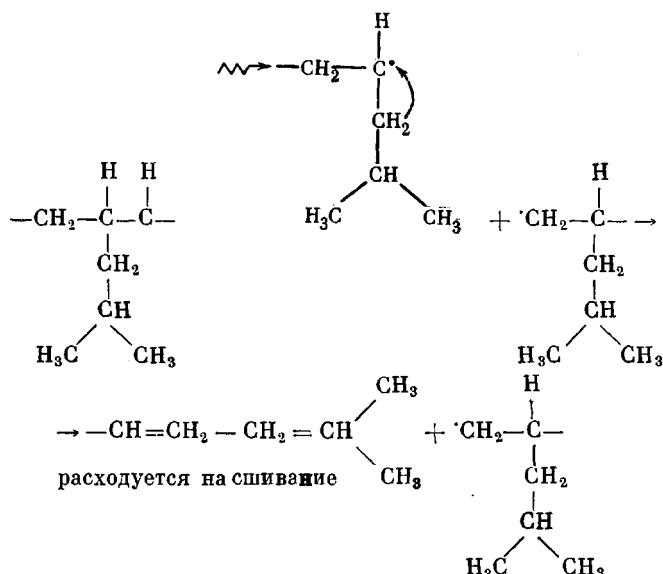
На основании приведенных результатов и анализа литературных данных можно предположить протекание следующих радиационно-химических превращений ПМП:



Винильная двойная связь может принимать участие в межмолекулярном спшивании, и поэтому ее не удается обнаружить методом ИК-спектроскопии:



Метан может образовываться и при отрыве концевых метильных групп основной цепи, что, по-видимому, происходит при повышении дозы излучения, когда отрываются метильные группы, образовавшиеся при более низких дозах. Образование изобутилена, вероятно, является результатом превалирующего протекания реакции деструкции по схеме



Такое предположение правомерно, если учесть, что в области 1,0 МГр наблюдали, с одной стороны, образование гель-фракции и, с другой стороны, ухудшение физико-механических показателей полимера, т. е. вполне вероятно, что здесь преобладают деструктивные процессы, протекающие не по случайному закону по всему объему аморфной фазы, а в напряженных макроцепях, обусловливающих прочность трехмерной сетки. Трехмерные макрорадикалы, образующиеся на этой стадии радиолиза, вследствие своей малой подвижности не способны к рекомбинации друг с другом, тогда как образование газообразных продуктов протекает легко. Наличие вторичного атома в цепи ПМП не исключает протекания процессов спшивания и на более поздних стадиях радиолиза (при дозах 0,1–3,0 МГр), о чем свидетельствует нерастворимость облученных образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kusanagi Hiroshi, Takase Minoru, Chatani Yozo, Tadakoro Hiroyuki. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed, 1978, v. 16, № 1, p. 24.
2. Deinan Rudolf D. SPE, 1967, v. 23, № 2, p. 39.
3. Andreas F., Weiher R. Plaste und Kautschuk, 1969, B. 16, № 8, S. 561.
4. Hartmann Bruce. Appl. physics, 1980, v. 51, № 1, p. 310.
5. Kusui A., Kudo T., Fujita T., Takai T., Yamamoto S., Ojima T. РЖХим, 1980, 14T423.
6. Василова И. И., Бакантов Н. Г., Пермезская Н. Л. Пласт. массы, 1974, № 8, с. 39.
7. Капанин В. В., Рейтлингер С. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 8, № 10, с. 770.
8. Gabay S. M., Stivala S. S., Reich L. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 9, p. 2391.
9. Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1243.
10. Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1243.
11. Ханларов Т. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1855.
12. Мещерякова Ф. Ф., Василова И. И., Машкова Л. В. Пласт. массы, 1979, № 5, с. 14.

13. Whealan D. J., Pinkerton D. M. Austral J. Chem., 1970, v. 23, № 2, p. 391.
14. Pinkerton D. M., Whealan D. J. Austral J. Chem., 1971, v. 24, № 1, p. 183.
15. Перепечко И. И., Марьясин В. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1601.
16. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М. Изд-во иностр. лит., 1967.
17. Веселовский Р. А., Лещенко С. С., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 4, с. 760.
18. Luongo J. J. Polymer Sci., 1967, v. 5, № 4, p. 281.
19. Сметанина Л. Б., Лещенко С. С., Егорова З. С., Стародубцев В. А., Клиншпонт Э. Р., Капунов М. Я., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 11, с. 2401.

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

Поступила в редакцию  
14.IX.1981

#### ACTION OF $\gamma$ -IRRADIATION ON POLY-4-METHYL PENTENE-1

Soboleva N. S., Leshchenko S. S., Karpov V. L.

#### Summary

The influence of  $\gamma$ -irradiation on solubility, physico-mechanical properties, unsaturation, intrinsic viscosity of poly-4-methylpentene-1 has been studied. The gaseous products of radiolysis were identified, and the schemes of their formation were proposed.