

УДК 541(64+15):542.943

© 1992 г. Б. А. Горелик, К. М. Дюмаев, И. В. Колганова,  
Г. И. Листвойб, Г. А. Матюшин

### К МЕХАНИЗМУ РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Рассмотрены особенности радиационной деструкции полипропилена на воздухе. С помощью высокотемпературной гель-проникающей хроматографии и ИК-фурье-спектроскопии получена информация, позволяющая рассчитать радиационно-химические выходы деструкции, исходя из предположения о разрыве макромолекул при прямом воздействии излучения и в результате диспропорционирования третичных пероксидных радикалов, участвующих в реакции радиационного окисления полипропилена.

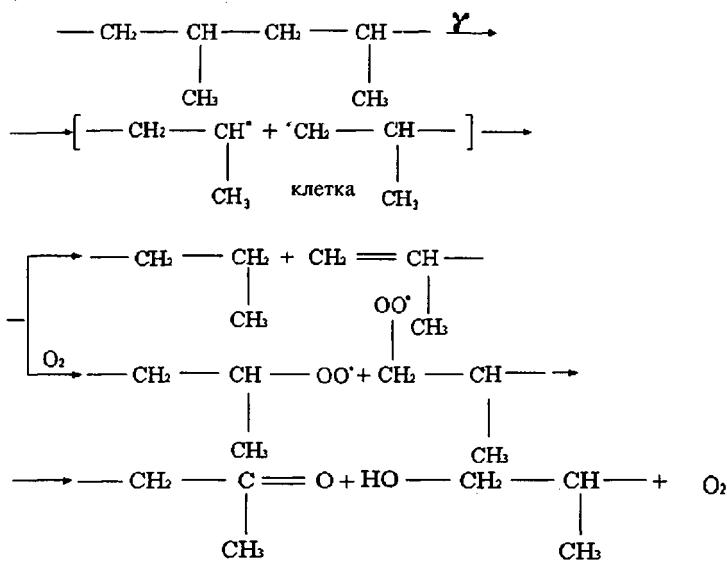
Из многочисленных литературных данных о влиянии ионизирующего излучения на ПП известно, что присутствие кислорода резко ускоряет процесс его деструкции и приводит к потере механических свойств при дозах, начиная уже с 30 кГр [1—4]. Однако феноменологический характер имеющихся зависимостей не позволяет однозначно судить о механизме ускоряющего действия кислорода в реакциях деструкции ПП. Неясны основные причины увеличения эффективности процесса деструкции: то ли это появление новых реакций, инициированных кислородом, то ли результат ускоряющего воздействия кислорода на реакцию прямого разрыва связей в макромолекулах, протекающую в ПП при его облучении в вакууме. Исследование деталей механизма радиационной деструкции ПП в присутствии кислорода имеет существенное практическое значение для определения путей стабилизации этого полимера при его облучении на воздухе.

Использовали образцы ПП марки 21060-16, применяемые для изготовления одноразовых шприцев. Пленки толщиной 50 мкм изготавливали на комбайне «Камил» (Франция) по методике [5]. Введение стабилизатора, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ионол) и контроль его концентрации в полимере проводили по методике [6]. Концентрацию карбонильных групп в облученном ПП определяли по величине оптической плотности в ИК-спектре при значении волнового числа  $1715 \text{ см}^{-1}$ . ИК-спектры измеряли на ИК-фурье-спектрометре IFS-48 («Брукер», ФРГ), принимая значение коэффициента экстинкции равным 300  $\text{кг}/\text{моль} \cdot \text{см}$  [7].

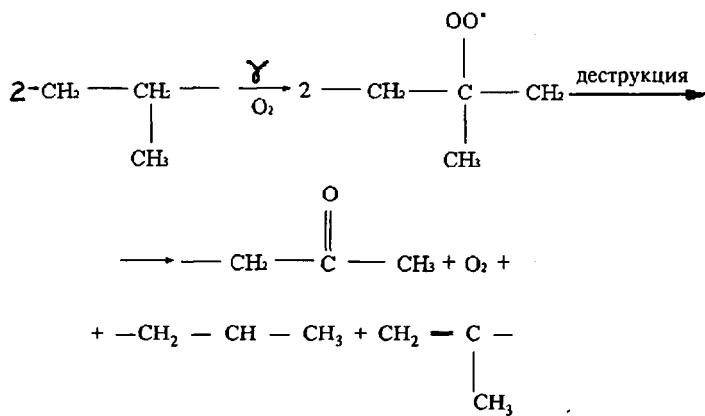
Среднечисленную ММ определяли методом ГПХ в *o*-дихлорбензоле при  $135^\circ$ . Использовали хроматограф «Миллипор 150 С» (США) и колонки «Ультрастирогель»  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3 \text{ \AA}$ .

Образцы ПП облучали на установке РХМ-γ-20 дозой 2,8 Гр/с.

Под действием ионизирующего излучения в присутствии кислорода в ПП протекают следующие реакции, приводящие к разрыву макромолекулярной цепи [8]:



или по механизму Расселя [9]



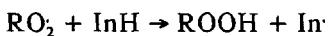
По реакции (2) происходит квадратичный обрыв реакции цепного окисления, инициированного излучением.

Для определения вкладов реакций (1а), (1б) и (2) мы изучали процесс окислительной деструкции ПП в присутствии антиоксиданта — ионола в концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг.

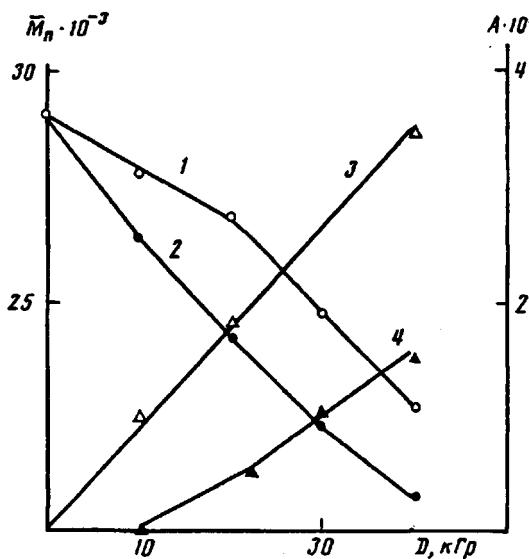
Общий радиационно-химический выход деструкции при облучении нестабилизированного ПП  $G(S)$ , определенный методом ГПХ, должен являться суммой радиационно-химических выходов деструкции по реакциям (1а), (1б) и (2) или

$$G(S) = G(S_{1a}) + G(S_{1b}) + G(S_2) \quad (1)$$

При этом в случае присутствия в ПП ионола деструкция по механизму реакции (2) не имеет места вследствие обрыва цепи радиационного окисления на молекулах ингибитора



Ингибитор взаимодействует с первичными и вторичными  $\text{RO}_2$  радикалами



Зависимость среднечисленной ММ (1, 2) и содержания ПП СО-групп в (3, 4) от дозы излучения. 1, 4 — образец, стабилизированный ионолом,  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг; 2, 3 — нестабилизированный образец. А — оптическая плотность полосы на частоте  $1715 \text{ см}^{-1}$

и подавляет реакцию (16), но, как это очевидно следует из схемы реакции, не стабилизирует полимер против радиационной деструкции.

Выход деструкции  $G(S)$  здесь можно представить как

$$G(S) = G(S_{14}) + G(S_{16}) \quad (2)$$

Наконец, для реакций образования  $\rightarrow$  СО-групп (реакции (16) и (2)) можно записать

$$G(CO) = G(S_{16}) + G(S_2) \quad (3)$$

На рисунке представлены экспериментальные результаты по снижению ММ и накоплению СО-групп при облучении ПП. Как видно, появление в системе, содержащей ионол, СО-групп совпадает с увеличением скорости падения молекулярной массы ПП. Последнее свидетельствует о полном подавлении реакции диспропорционирования пероксидных радикалов (реакции (16) и (2)) в присутствии антиоксиданта. Из начального участка кривой падения ММ стабилизированного полимера было вычислено значение  $G(S)$ , величина  $G(CO)$  рассчитана из данных по накоплению СО-групп в нестабилизированном ПП, а общее значение радиационно-химического выхода за счет всех трех реакций было определено из зависимости потери молекулярной массы ПП от дозы излучения в отсутствие ионола.

Расчеты дали следующие результаты:  $G(S) = 3,3$  разрыва/100 эВ,  $G(\bar{S}) = 1,3$  разрыва/100 эВ,  $G(CO) = 3,0$  разрыва/100 эВ. Значения  $G(S_{14}) = 0,3$  разрыва/100 эВ,  $G(S_{16}) = 1,0$  разрыва/100 эВ,  $G(S_2) = 2,0$  разрыва/100 эВ. Следует отметить, что радиационно-химический выход разрывов цепей за счет диспропорционирования алкильных радикалов в вакууме и на воздухе практически одинаков [2]. Значительное увеличение радиационно-химического выхода деструкции по реакции (16) указывает на высокую скорость реакции взаимодействия кислорода с радикалами, образующимися в первичном акте разрыва макромолекулы, которая эффективно конкурирует с реакцией рекомбинации радикалов в исходную макромолекулу. И, наконец, появляется новый источник деструкции, связанный не с непосредственным

действием излучения на цепь полимера, а с цепной реакцией радиационного окисления. При этом доля последней реакции в общем процессе деструкции составляет более 60%.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при облучении ПП в присутствии кислорода повышение скорости реакции деструкции макромолекулярных цепей связано с двумя факторами. Это увеличение вероятности выхода из клетки радикалов, образовавшихся при действии излучения непосредственно на полимерную цепь, и разрыв макромолекулы в результате диспропорционирования третичных пероксидных радикалов, участвующих в цепной реакции радиационного окисления ПП. Последняя реакция может быть исключена введением антиоксидантов. Повышение устойчивости ПП к деструкции по реакциям (1а) и (1б), особенно для полимера медицинского назначения, может быть достигнуто физическими методами стабилизации, например изменением надмолекулярной структуры [1, 10, 11].

Полученные в работе результаты позволяют оценить вклад реакций, приводящих к радиационно-окислительной деструкции ПП на количественном уровне, что чрезвычайно важно при выборе путей стабилизации данного полимера к действию ионизирующего излучения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Charlesby A., Pinner S. H.//Proc. Roy. Soc. A. 1959. V. 249. P. 367.
2. Пикаев А. К.//Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М., 1987. С. 166, 174.
3. Wilski H.//Radiat. Phys. Chem. 1987. V. 29. № 1. P. 1.
4. Gorelik B. A., Matyushin G. A., Nechitailo V. S., Sokolova L. A.//Radiat. Phys. Chem. 1990. V. 35. № 1—3. P. 218.
5. Горелик Б. А., Соколова Л. А., Григорьев А. Г., Семененко Э. И., Костюченко Л. Н. //Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 5. С. 342.
6. Горелик Б. А., Соколова Л. А., Григорьев А. Г., Кошелев С. Д.//Высокомолек. соед. Б. Т. 33. № 7 С. 525.
7. Далинкевич А. А., Кирюшин С. Г., Шемаров Ф. В., Шляпников Ю. А.//Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 219.
8. Black R., Zyons B.//Proc. Roy. Soc. A. 1959. V. 252. № 1. P. 187.
9. Klemchuk P. P., Gander M. E.//Polym. Degrad. and Stab. 1988. V. 22. № 3.
10. Gorelik B. A., Sokolova L. A., Grigorjev A. G., Koshelev S. D., Semenenko E. I., Matyushin G. A., Rychla L.//Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 28. P. 249.
11. Nishimoto S., Kagiya T.//Polym. Degrad. and Stab. 1986. V. 14. № 3. P. 199.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт медицинских полимеров,  
Москва

Поступила в редакцию  
21.02.92

B. A. Gorelik, K. M. Dyumaev, I. V. Kolganova,  
G. I. Listvoib, G. A. Matyushin

#### ON THE MECHANISM OF RADIATION-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYPROPYLENE

#### Summary

Features of radiation-induced degradation of PP in air have been studied. The radiation-chemical yields of degradation were calculated from the data of high-temperature GPC and IR-Fourier spectroscopy with assumption about the rupture of macromolecules under direct irradiation action and as result of disproportion of tertiary peroxide radicals participating in radiation-induced oxidation of PP.