

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПЛЕНOK, СФОРМИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ ИЗ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

С.И.Кузина*, Г.И.Савенков**, А.И.Михайлов*, А.Н.ПОНОМАРЕВ**

**)Институт проблем химической физики Российской Академии наук*

***) Филиал Института энергетических проблем химической физики*

Российской Академии наук

142432, г. Черноголовка Московской области, Россия E-mail: alfaim@icp.ac.ru

В последние годы разработан метод плазмохимического формирования супертонких (0,015-0,5 мкм) пленок с использованием продуктов электротермодеструкции различных полимеров [1]. Наиболее детально изучены пленки, формируемые из продуктов деструкции полипропилена. Они обладают хорошей сплошностью уже при толщине 0,015 мкм, нерастворимы в типичных органических растворителях, стойки по отношению к кислым и щелочным растворам; удельный вес пленки 1,4 г/см³ [2].

Настоящая работа посвящена исследованию методом ЭПР и ИК-спектроскопии радиационно-химических свойств пленок, сформированных из продуктов деструкции промышленного изотактического полипропилена (молекулярная масса ~100000). Поскольку в [2] было показано, что в пленке образуется до 10% алмазоподобной фазы, то для сравнения исследовали также радиолиз алмазного порошка макри ДАГ-15, полученного из графита методом ударного сжатия.

Образцы материала подвергали радиолизу при 77 К в вакуумных условиях на установке КУ-150000 (γ -источник – изотоп Co^{60}). Разогрев образцов в интервале 77-270 К проводили в парах жидкого азота. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре 3-см диапазона при 77 К и мощности СВЧ поля $\sim 10^{-4}$ Вт. ИК спектры снимали на фурье-спектрометре Perkin-Elmer 1720X на просвет при толщинах пленок 100–400 нм.

В пленке полипропилена, полученной методом плазменной обработки (ПП_{ПЛЗ}), как в алмазном порошке, до радиолиза имеется фоновое парамагнитное поглощение, регистрируемое в спектрах ЭПР при $g \sim 2$ в виде узких изотропных синглетов. В образце ПП_{ПЛЗ} синглет асимметричной лоренцево-гауссовой формы имеет ширину $\Delta H = 0,3$ мТ и $g = 2,005$ (рис.1-а, спектр 1); концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) составляет $\sim 3,8 \times 10^{17}$ спин/г. В алмазном порошке ширина синглета $\Delta H = 0,55$ мТ, $g = 2,003$ (рис.1-а, спектр 2); концентрация [ПМЦ] = $3,1 \times 10^{18}$ спин/г. По своим параметрам (ΔH и g) фоновый синглет в ПП_{ПЛЗ} соответствует спектрам полиеновых радикалов, имеющих длинные цепи сопряженных углерод-углеродных связей [3]. Область сопряжения в таких радикалах оценили с помощью соотношения: $n \geq 1 + (\Delta H / \Delta H_0)^2$, где n – число эквивалентных групп С-Н, по которым делокализуется неспаренный электрон, $\Delta H_0 = 2,25$ мТ – константа сверхтонкого расщепления, соответствующая взаимодействию одного р-электрона с ядром водорода на фрагменте С-Н [3]. В парамагнитном центре ПП_{ПЛЗ} (при $\Delta H = 0,3$ мТ) область делокализации спиновой плотности распространяется не менее, чем на $n \geq 57$ групп С-Н. Таким образом, в пленке, сформированной в плазме, содержатся стабильные ПМЦ с сопряженными связями, которые образуются, очевидно, за счет процессов электро- и термодеструкции исходного полипропилена.

При низкотемпературном (77К) радиолизе в исходном ПП происходит накопление алкильных и аллильных радикалов, кинетика которых приведена на рис.1-б, кривая 1. Радиационный выход накопления $G_R \approx 0,4$ 1/100 эв значительно занижен по сравнению с

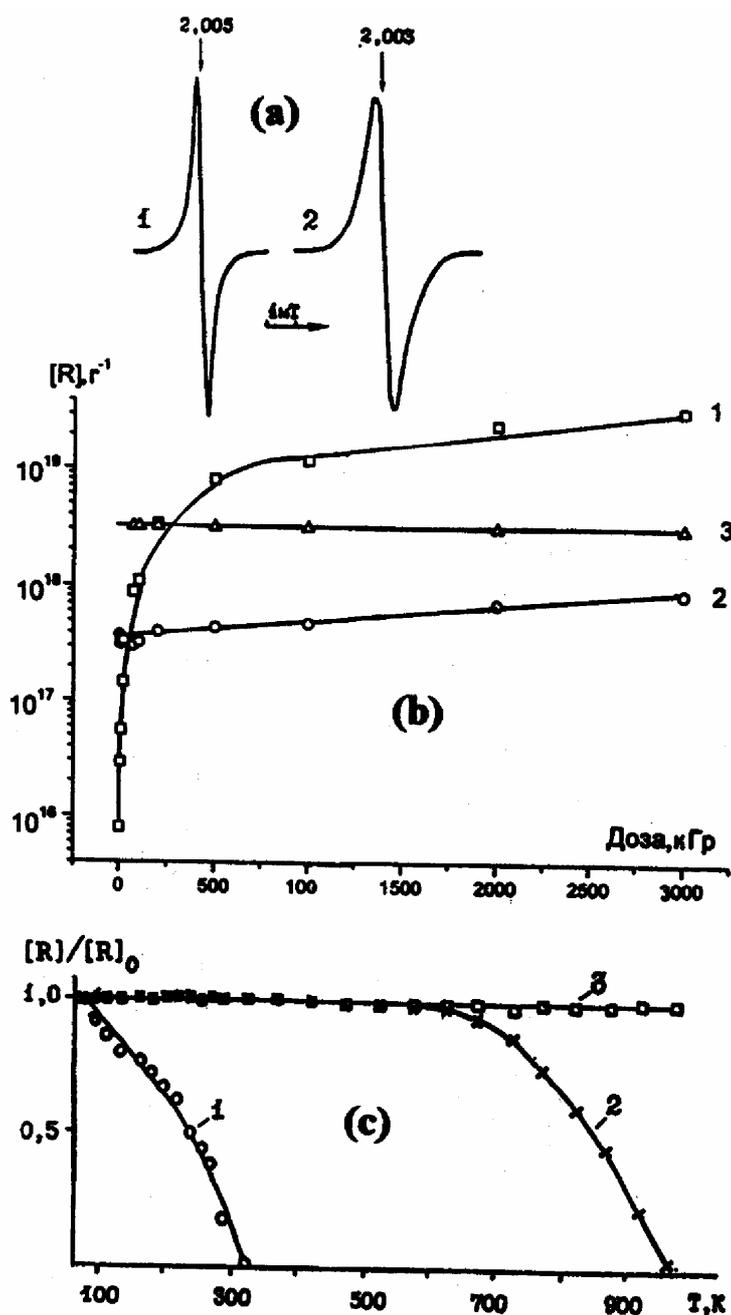


Рис.1.

(а) - фоновые спектры ЭПР пленки, сформированной в плазме из продуктов деструкции полипропилена (1), и алмазного порошка (2). Регистрация спектров при 77 К.

(б) - кинетика накопления парамагнитных центров при низкотемпературном радиолизе полипропилена (1), пленки, сформированной в плазме из продуктов деструкции полипропилена (2) и алмазного порошка (3). Условия радиолиза: вакуум, 77 К;

(в) - зависимость концентрации парамагнитных центров от температуры в γ -облученных образцах полипропилена (1), пленки, сформированной в плазме из продуктов деструкции полипропилена (2), и алмазного порошка (3). Условия радиолиза: доза 3000 кГр, вакуум, 77 К.

известными величинами $G_R=2-4$ для различных видов ПП [4], что связано, очевидно, с наличием в промышленном полимере стабилизаторов. Чтобы проверить значение $G_R \approx 0,4$,

провели радиолиз чистого (не содержащего стабилизаторов) полипропилена с индексом изотактичности 0,99, и получили $G_R=2,5$, что находится в соответствии с известными величинами G_R [4]. Гибель радикалов в радиолизованном ПП начинается сразу же с повышением температуры облученных образцов выше 77 К и полностью завершается в области 420 К (рис.1-с, кривая 1).

При радиолизе образцов ПП_{ПЛЗ} заметный рост концентрации ПМЦ начинается только при дозах ~1000 кГр, а при 3000 кГр она увеличивается по сравнению с фоновой всего в 2,3 раза (рис 1-б, кривая 2). Спектр ЭПР при этом остается синглетом с теми же параметрами ΔH и g , хотя форма синглета из симметричной лоренцево-гауссовой изменяется на гауссову форму. Это может указывать на генерацию ПМЦ с более длинными цепями сопряжения. Радикалы, появившиеся в результате радиолиза, как и фоновые, термостабильны и сохраняются в образцах ПП_{ПЛЗ} без изменения концентрации вплоть до 600 К, а их полная гибель происходит в области 930 К (рис.1-с, кривая 2). Радиационный выход образования ПМЦ в ПП_{ПЛЗ} $G_R=0,0025$, что почти на 2,5 порядка (в 160 раз) меньше, чем в исходном полимере. Принимая G_R за критерий радиационной стойкости материала. можно заключить, что пленки, сформированные в плазме из продуктов деструкции ПП, обладают высокой радиационной стойкостью, что находится в соответствии с повышенными физико-механическими и химическими характеристиками этого материала.

Радиационную устойчивость пленки ПП_{ПЛЗ} можно связать с резонансным эффектом (или "эффектом губки"), наблюдаемым в случае полимеров, имеющих ненасыщенные связи, в том числе и ароматические кольца [5]. Резонансная структура π -системы сопряженных связей обладает большим количеством энергетических уровней. Это способствует быстрой диссипации поглощенной энергии по многим степеням свободы без химических разрушений молекулы, в результате чего радиационный выход продуктов радиолиза резко снижается. Полисопряженная система двойных связей молекул ПП_{ПЛЗ} включает, по-видимому, и ароматические кольца, которые могут образоваться из линейных ненасыщенных молекул ПП в процессе электротермодеструкции исходного полимера. Это предположение хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии. На рис.2 приведены спектры пленок ПП и ПП_{ПЛЗ}. Видно, что в результате плазмохимических процессов структура полипропилена значительно изменилась (спектры 1 и 2), а появление широких полос в области $1600-1400 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к

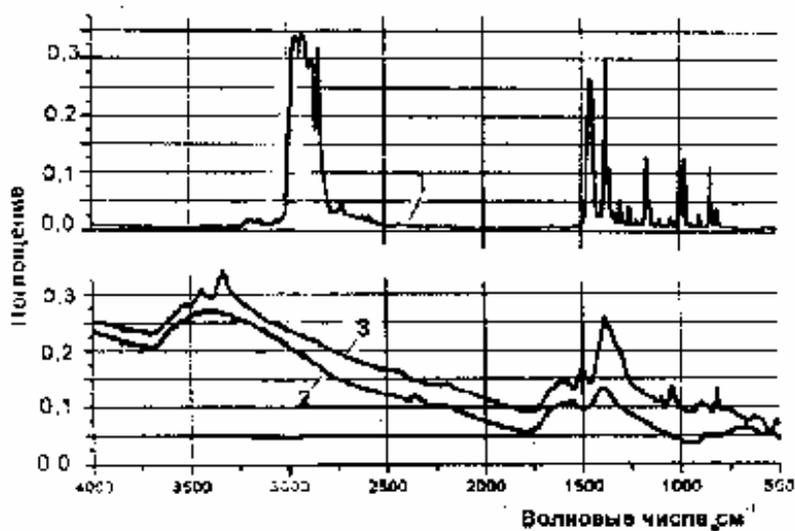


Рис.2. ИК-спектры исходного полипропилена (1) и пленки, полученной в плазме из продуктов деструкции полипропилена до (2) и после радиолиза дозой 3000 кГр (3).

Толщина образцов $\leq 400 \mu\text{м}$, регистрация спектров при 300 К.

валентным колебаниям сопряженных С=С связей в полиеновых цепях и ароматических кольцах. Полосы, связанные с валентными колебаниями водород-содержащих групп (СН₃, СН₂ и СН), сильно деформированы, а поглощение в виде широкой полосы сдвигается в коротковолновую область до 3300 см⁻¹. Эту полосу можно отнести к валентным колебаниям С-Н связей в ацетиленовых группах R-C≡N. Радиолит усиливает структурные изменения в пленке ПП_{ПЛЗ} и максимумы широких полос проявляются более четко (спектр 3). Появление ненасыщенных связей изменяет атомный состав (С:Н) полипропилена в сторону уменьшения водорода. Для исходного ПП С:Н = 1:2, а по данным элементного анализа в ПП_{ПЛЗ} соотношение С:Н (в зависимости от условий обработки) находится в пределах 1:1,8 – 1:1,2. Отметим, что при радиолитизе алмазного порошка (вплоть до доз 3000 кГр), а также при разогреве облученных образцов до 930 К никаких изменений ни в концентрации ПМЦ, ни в форме спектров ЭПР не наблюдается (рис.1-а, спектр 2; 1-бс, кривые 3), что свидетельствует об очень высокой радиационной стойкости молекулярной структуры алмаза. Таким образом, обнаружена высокая радиационная устойчивость пленок, сформированных в плазме из продуктов деструкции полипропилена, что проявилось в снижении радиационного выхода образования радикалов в 160 раз по сравнению с исходным полипропиленом. Высокую радиационную стойкость материала пленок можно связать с резонансным эффектом полисопряженных систем, способных рассеивать энергию возбуждения без химического разрушения макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с. (Russian translation X.Yasuda. Plasma polymerization. Institute for Thin Film Processing Sci.Materials Research Center. University of Missouri-Rolla. Academ.Press, 1985, 374 p.).
2. Байдаровцев Ю.П., Савенков Г.Н., Шевченко В.В., Шульга Ю.М. //Высокомол. соед. 2000. Т. А--42. № 3. С. 435.
3. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение ЭПР в химии. Новосибирск.: Изд. СО АН СССР, 1960. 230 с.
4. Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Пшежецкий Я.С. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 264 с.
5. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: ИЛ., 1962. 350 с. (Russian translation Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. Pergamon Press. 1960).