

DEJAN S. MILIČEVIĆ
EDIN H. SULJOVRUJIĆ

Institut za nuklearne nauke Vinča,
Beograd

NAUČNI RAD

UDK 539.166:678.742.3:543.42

DOI: 10.2298/HEMIND091221029M

OSOBINE IZOTAKTIČKOG POLIPROPILENA OZRAČENOG U RAZLIČITIM SREDINAMA*

U ovom radu ispitivane su promene u strukturi i fizičkim osobinama stabilisanog izotaktičkog polipropilena (iPP) indukovane gama zračenjem, do doza od 700 kGy, u različitim sredinama: vazduhu, dejonizovanoj destilovanoj (DD) vodi i acetilenu. Za određivanje promena u stepenu umrežavanja i oksidativnoj degradaciji korišćena su gel i infracrvena (IC) spektroskopska merenja. Sol-gel analiza je detaljno urađena primenom Charlesby-Pinner (C-P) jednačine. Radijaciono-indukovane promene u strukturi i evolucija oksidativnih grupa su praćene i pomoću analize dielektričnih gubitaka ($\tan \delta$) u širokom opsegu temperatura i/ili frekvencija. Razvoj nisko temperaturnih dielektričnih relaksacija sa gama zračenjem je ispitivan.

Izlaganjem poliolefina, kao što je iPP, jonizujućem zračenju dolazi do pojave dva glavna efekta: umrežavanja i kidanja makromolekula. Dominacija jednog nad drugim procesom određena je strukturnim osobenostima polimera i eksperimentalnim uslovima ozračivanja kao što su atmosfera, radijaciona doza, brzina zračenja, debljina uzorka, temperatura ozračivanja, prisustvo antioksidanasa itd [1–3]. Oba procesa se uglavnom odvijaju u amorfnoj fazi ili na graničnim slojevima [3]. Takođe, veruje se da je umrežavanje u kristalnim regionima iPP-a suženo na granične površine lamela, slično kao i kod polietilena (PE), verovatno kao rezultat migracije radikala. Iako je iPP obimno razoren u prisustvu kiseonika, kao posledica mnoštva tercijarnih ugljenikovih i vodonikovih atoma u njegovoj strukturi koji favorizuju kidanje glavnog lanca [4] on je bazno umrežavajući polimer [5–8]. Umrežavanje i grananje mogu da poboljšaju neke osobine PP [9]. Zračenje je drugi najbolji način za umrežavanje PP posle metoda silan–voda [10]. Takođe, zračenje PP je dobro poznat način za generisanje dugačkih grana [11,12]. Početne studije su pokazale da u ranim fazama zračenja svi PP podležu kidanju [5]. Kada je doza dovoljno velika, PP dostižu tačku gela usled snažnih umrežavajućih karakteristika. Radijaciono-indukovana degradacija i stabilizacija PP je detaljno proučavana radi primene radijacionih tretmana u sterilizaciji špriceva i medicinske opreme [13–15]. Otuda, ukoliko treba da potisnemo kidanje, potreban je efikasan umreživač [16–19]. Protektivni i umrežavajući efekat antioksidanasa i čistača radikala na PP i efekti zračenja na efikasnost antioksidanasa u ovom polimeru je uočena od strane više autora [10,13,16–23]. U najvećem broju slučajeva doza potrebna za sterilizaciju je oko 25 kGy. Zbog toga, efekti zračenja na fizičke osobine PP su istraživani za relativno male doze (do 150 kGy) gama i zračenja elektrona [24–29]. Efekti različitih atmosfera (posebno acetilena i azota) i/ili antioksidanasa su takođe

proučavane za ove doze radi provere kinetike degradacije i umrežavanja [11,30]. PP ozračen u vakuumu do mnogo većih doza (≤ 900 kGy) je proučavan od strane Valenza i saradnika [31]. Genshuan [18] ispitivao je efekat izotaktičnosti PP na njegovu radijacionu stabilnost i potencijal umrežavanja u različitim atmosferama (vazduh, vakuum i azot). Takođe, postoje izveštaji o umrežavajućem ponašanju PP pri visokim dozama u acetilenu [32] i vazduhu [33]. Generalno, sve ove studije pokazuju da su u odsustvu efikasnog umreživača i/ili acetilena kao umrežavajuće sredine, mnogo veće doze (≥ 250 kGy) potrebne za otpočinjanje umrežavanja. Nadalje, predložene su različite primene umreženog PP. Na primer, umrežavanje do nivoa gela od 55% se pokazalo korisnim za kablovsku izolaciju. Sveobuhvatnu studiju o uticaju zračenja na fizičke osobine PP (kao i drugih poliolefina) napisao je Chodak [34].

Cilj ovog rada je ispitivanje stepena degradiranja/umrežavanja iPP ozračenog (i odgrevanog) u različitim atmosferama do različitih (uključujući veoma visoke) doza zračenja (≤ 700 kGy). Dalja namera je da se analiziraju određene dielektrične osobine, kao i njihova povezanost sa oksidativnom degradacijom. U slučaju dielektričnih merenja, polarne grupe koje su zračenjem uvedene u nepolarni PP su smatrane „marker“ grupama.

EKSPERIMENTALNI DEO

Polimer korišćen u ovom radu bio je stabilizovani iPP, HIPOL MA2CR tip C-7608 ($M_w = 136000$, $M_w/M_n = 4,95$, $\rho = 0,906$ g/cm³, Ca-stearat = 0,5%, IRGANOX HP-2251 = 0,08%, IRGANOX 1010 = 0,1%, Trigonox 301 = 0,05%). Ploče su pripremane 20 min topljenjem pod pritiskom u Carver laboratorijskoj presi na 190 °C i sa postepenim povećavanjem pritiska do 3,28 MPa. Istopljene ploče su brzo ohlađene u mešavini led-voda. Uzorci su ozračeni u ⁶⁰Co radijacionoj jedinici brzinom 9 kGy/h do apsorbiranih doza od 700 kGy. Pojedini uzorci su ozračeni u vazduhu na sobnoj temperaturi. Ostali su stavljeni u dejonizovanu vodu i/ili acetilen i hermetički zatvoreni. Radi minimiziranja oksidacije, posle zračenja uzorci su odgrevani na 95 °C u trajanju od 3 h u odgovarajućem okruženju (vazduh, voda ili acetilen) pre stupanja u kontakt sa vazduhom. Ovako odgrevani

*Rad saopšten na skupu „Osmo konferencija mladih istraživača“, Beograd, 21–23. decembar 2009.

Autor za prepisku: D. Miličević, Institut za nuklearne nauke Vinča, p.pr. 522, 11001 Beograd, Srbija.

E-pošta: dejanmilicevic@vinca.rs

Rad primljen: 21. decembar 2009.

Rad prihvaćen: 30. januar 2010.

ozračeni uzorci, debljine $0,28 \pm 0,02$ mm, korišćeni su za dalja ispitivanja.

Sadržaj gela je određen merenjem gubitka mase uzoraka posle ekstrakcije u ključalom ksilolu u toku 17 h, što je praćeno sušenjem uzoraka u toku 4 h u vakuumskoj sušnici na 60°C . Prikazani rezultati su srednje vrednosti pet identično pripremanih uzoraka. Proračuni su zasnovani na primeni Charlesby-Pinner-ove (C-P) jednačine:

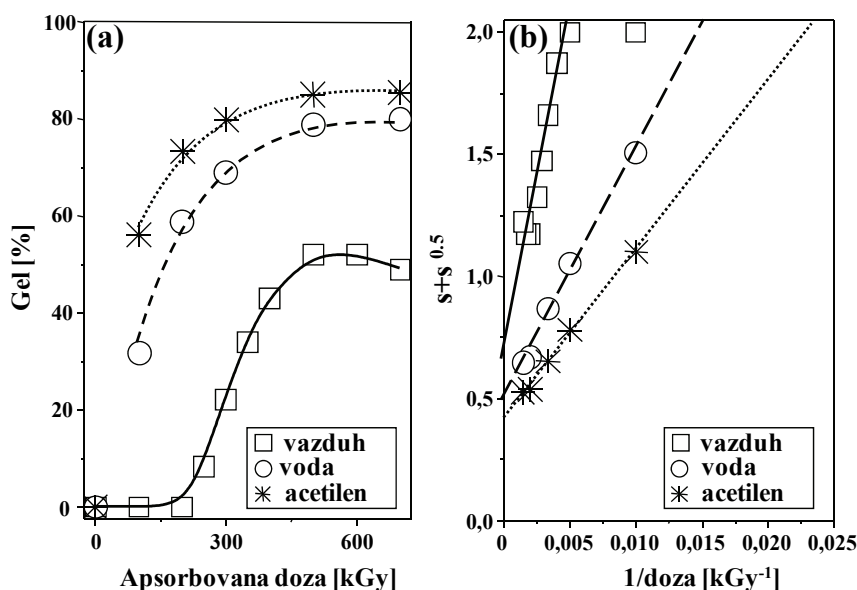
$$(s + \sqrt{s}) = \frac{G(s)}{2G(x)} + \frac{\text{const}}{2G(x)M_{w,0}D} = \frac{\lambda}{2} + (2 - \frac{\lambda}{2}) \frac{D_g}{D}$$

gde su s , D i D_g rastvorena frakcija, apsorbovana i doza geliranja, redom. $G(s)$ i $G(x)$ jesu radijacioni prinosi kidanja i umrežavanja u $1/100$ eV ($\lambda = G(s)/G(x)$). Carl-Zeiss Model 75 IR spektrofotometar je korišćen za snimanje IC spektara iz kojih je određena apsorbanca na 1715 cm^{-1} . Tangens dielektričnih gubitaka ($\tan \delta$) uzoraka u formi diska prečnika 13 mm je meren pomoću Digital LCR Meter 4284A, u funkciji temperature (25 – 340 K) i opsegu frekvencija 10^3 – 10^6 Hz. Merenja su vršena u grejanju na svaka 2 K brzinom od 1,7 K/min između ravnotežnih temperatura.

REZULTATI I DISKUSIJA

Sadržaj gela u ozračenim uzorcima je određen radi utvrđivanja stepena umrežavanja produkovanog zračenjem u tri različite atmosfere: vazduhu, DD vodi i acetilenu. Slika 1 prikazuje da je za uzorke ozračene u DD vodi, i posebno acetilenu, sadržaj gela mnogo veći u odnosu da one ozračene u vazduhu. Pored toga svi korelacioni koeficijenti, f_c , linearne regresije Charlesby–Pinner (C–P) jednačine su bili iznad 0,96; stoga se ova jednačina čini primenljivom za sol-gel analizu stabilizovanog iPP u posmatranom opsegu doza i za različite sredine zračenja (slika 1 i tabela 1).

Međutim, C–P jednačina je zasnovana na pretpostavci o slučajnoj distribuciji molekulskih masa, tj. $M_{w,0} = bM_{n,0}$, sa $b = 2$ pre zračenja. U našem slučaju b je oko 5, tako da je na prvi pogled, začuđujuće dobro fitovanje rezultata. Usled velike degradacije, koja bi uslovlila da se b približava 2 ukoliko nije bilo umrežavanja, možda je upravo početna raspodela molekulskih masa dovoljno promenjena i na taj način C–P jednačina učinjena u dobroj meri važećom. Gao je sa saradnicima [10] pronašao da je ova jednačina primenljiva u slučaju zračenja PP sa multifunkcionalnim umreživačem. Tako-



Slika 1. a) Sadržaj gela u funkciji apsorbovane doze i b) Charlesby–Pinner (C–P) graf za iPP uzorke zraćene u različitim sredinama. Figure 1. a) The development of gel content with radiation dose and b) the Charlesby–Pinner (C–P) plots, for iPP samples irradiated under various atmospheres.

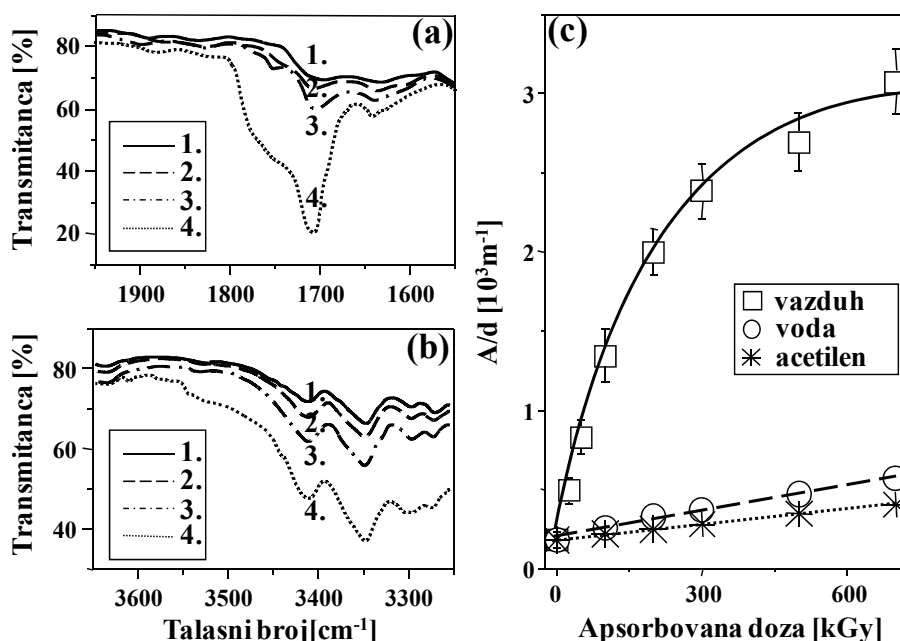
Tabela 1. Parametri umrežavanja i kidanja izvedeni iz Charlesby–Pinner jednačine za iPP uzorke zraćene u različitim atmosferama Table 1. Crosslinking and scission parameters derived from the Charlesby–Pinner equation for the iPP irradiated under various atmospheres

Atmosfera	Parametri umrežavanja					
	D_g / kGy	$G(s)/G(x)$	$G(x)$	$G(s)$	g_{max} / %	f_c
Acetilen	44,0	0,85	1,032	0,877	89,7	0,998
Voda	68,5	1,01	0,693	0,700	86,4	0,996
Vazduh	214,0	1,41	0,257	0,362	77,2	0,963

de, C–P jednačina je uspešno primenjena od strane Shnabel kod iPP i aPP zračenih u vakuumu [9]. Umesto C–P analize, za mikroporozne tanke filmove iPP zračene u umrežavajućim sredinama kao što je acetilen, korišćene su atomistička i Flory–Stockmayer (F–S) analiza od strane Jones i saradnika [32]. Neke od izračunatih vrednosti iz C–P jednačine za D_g , prinos umrežavanja i kidanja su date u Tabeli 1. Može se uočiti da računato D_g , kao granična vrednost doze na kojoj se stvara minimalna količina gela, iznosi oko 45, 70 i 215 kGy za uzorke zračene u acetilenu, vodi i vazduhu (tabela 1). Doze veće od D_g uzrokuju ne samo kidanje makromolekula već i formiranje 3D mreže kao rezultat mnogo većeg broja potencijalnih centara umrežavanja. Prema Dole [2] i Mark [5] odnos $G(s)/G(x)$ teži da bude funkcija intervala doza, sa vrednošću koja opada sa povećanjem doze; ovaj odnos je relativno visok ($2 \leq G(s)/G(x) \leq 4$) za male doze, dok je za veće doze vrednost samo 1,2 do 1,5, što je u dobroj saglasnosti sa našim podacima za u vazduhu ozračen iPP ($G(s)/G(x) = 1,4$). Raspon vrednosti za iPP je veliki da bi bio eksperimentalna greška; umesto toga, on verovatno reflektuje razlike u kristaliničnosti i/ili nivou oksidativne degradacije [2]. Malo veće vrednosti odnosa $G(s)/G(x)$ u našem slučaju verovatno mogu biti objašnjene tankim iPP uzorcima i činjenicom da se oksidacija uglavnom odvija u površini uzoraka usled niske difuzije kiseonika dok radikali u masi formiraju umreženja i viniledenske pre nego oksidativne grupe [35]. Izračunate D_g vred-

nosti su 1,5 i 5 puta veće za zračenje u destilovanoj vodi i vazduhu nego u acetilenu (tabela 1). Sa druge strane $G(s)/G(x)$ vrednosti su 0,85, 1,01 i 1,41 za acetilen, vodu i vazduh; tj. ove vrednosti su oko 1,18 i 1,65 puta veće za zračenje u DD vodi i vazduhu nego u acetilenu. Ovi podaci potvrđuju da oksidacija značajno utiče na D_g ali i da ima mnogo manji efekat na odnos $G(s)/G(x)$ [2,36,37]. G vrednost umrežavanja, $G(x)$, oko 4 i 2,7 puta je veća za zračenje u acetilenu i vodi nego u vazduhu, što ukazuje na veći umrežavajući potencijal za zračenje iPP u ove dve sredine. Nadalje, veza između kidanja i umrežavanja ($G(s)/G(x)$) kao i maksimalni procenat gela, g_{max} , potvrđuju ovaj potencijal (tabela 1).

Izlaganje iPP filмова zračenju u različitim atmosferama rezultuje u značajnim razlikama u oksidaciji matrice i formiranju karbonilnih i/ili hidroperoksidnih grupa kao glavnih produkata [38–40]. Slika 2a prikazuje modifikacije spektra koje se javljaju u karbonilnom regionu. Porast apsorbancije u opsegu 1725–1718 cm^{-1} ukazuje na formiranje ketona. Saturisane karboksilne kiseline se generalno uočavaju na 1725–1718 cm^{-1} , dok nesaturisane apsorbuju na oko 1700 cm^{-1} . Apsorbancije na oko 1780, 1740 i 1725 cm^{-1} se obično pripisuju laktovima, estrima i aldehidima [38]. Porast apsorbance u hidroksilnom regionu, prikazan na slici 2b, posledica je formiranja hidroperoksida (oko 3420 cm^{-1}), alkohola (oko 3430 cm^{-1}) i karboksilnih kiselina (oko 3210 cm^{-1}). Maksimumi na oko 3609 i 3547 cm^{-1} mogu se pripisati alkoholima i hidroperoksidima. Na slici 2c prikazana je



Slika 2. IC spektri u karbonilnom 1950–1550 cm^{-1} (a) i hidroksilnom 3650–3250 cm^{-1} (b) regionu za nezračene (1) i uzorke zračene do 200 kGy u različitim sredinama: acetilenu (2), vodi (3) i vazduhu (4); c) IC apsorbancija (A/d vrednosti; A – apsorbancija; d – debljina uzorka) na 1715 cm^{-1} u funkciji doze za iPP uzorke zračene u različitim sredinama.

Figure 2. Infrared spectra in the carbonyl 1950–1550 cm^{-1} (a) and hydroxyl 3650–3250 cm^{-1} (b) regions for unirradiated samples (1) and for samples irradiated to 200 kGy under various atmospheres: acetylene (2), water (3) and air (4); c) IR absorbance (A/d values; A – absorbance; d – sample thickness) at 1715 cm^{-1} as a function of dose for iPP samples irradiated under various atmospheres.

evolucija karbonilnog (ketonskog) sadržaja (kroz apsorbanu na 1715 cm^{-1}) sa apsorbovanom dozom za uzorke zračene u različitim atmosferama.

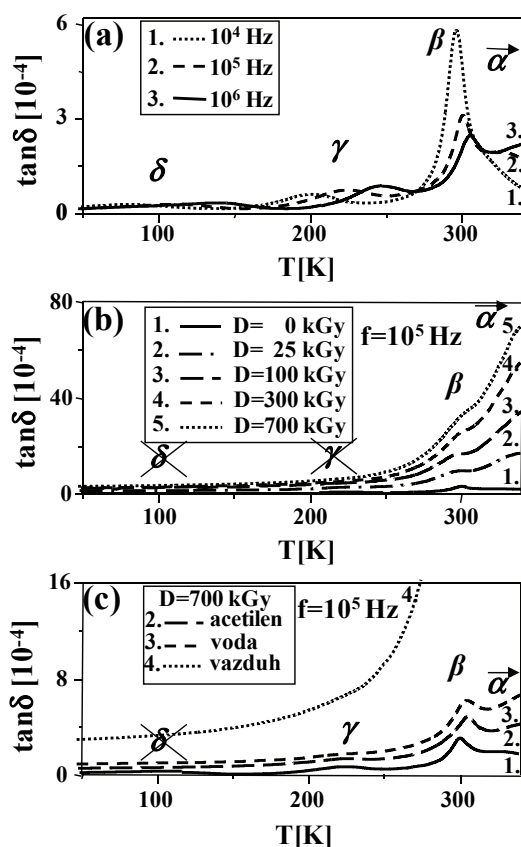
Za uzorke zračene u vodi, linearna zavisnost karbonilnog sadržaja sa dozom je slična onoj za acetilen, dok je za zračenje u vazduhu značajno odstupanje od linearnosti očevidno za veće apsorbovane doze ($D > 200\text{ kGy}$). Saturacija u karbonilnom sadržaju za uzorke iPP zračene u vazduhu koincidira sa početkom geliranja (slika 1a). Gavrića i Gosse su takođe pronašli za iPP zračen u vazduhu da količina karbonilnih grupa oštro pada u tački gela [41]. Kako god, generisanje oksidativnih grupa verovatno može biti potisnuto intenzivnim umrežavajućim ponašanjem i formiranjem mreže. Verovatniji razlog za zasićenje u karbonilnom sadržaju leži u činjenici da kiseonik prisutan u masi i upotrebljavan u radijaciono-indukovanim reakcijama nije dovoljno brzo isporučivan difuzijom pri velikim dozama. Očevidno, radijaciono-indukovana oksidacija je limitirana nedovoljnom brzinom difuzije kiseonika i pristupnosti atmosferskog kiseonika slobodnim radikalima [42]. Sa slika 2a–2c evidentno je da je evolucija produkata oksidacije najmanja u uzorcima zračenim u acetilenu, uočavaju se samo njihovi tragovi pošto slobodni radikali preferencijalno reaguju sa trostrukim vezama acetilena koji se nalazi u mnogo većoj koncentraciji nego kiseonik. Koncentracija grupa koje sadrže kiseonik za iPP zračen u vodi je veća nego u slučaju acetilena, ali mnogo manja nego u slučaju vazduha kao medijuma u kome se odvija zračenje. Visoki prinosi oksidativnog kidanja su prijavljeni kada je zračeni iPP, koji je sadržavao zarobljene slobodne radikale, izložen vazduhu, posebno u slučaju uzoraka sa velikim površinama [2,43]. Usled mnogo manje koncentracije slobodnog kiseonika u vodi nego u vazduhu (≈ 50 puta), ograničene dostupnosti kiseonika rastvorenog u vodi slobodnim radikalima u masi i uprkos generisanju oksidativnih vrsta pri radiolizi vode [44,45], koncentracija grupa sa kiseonikom je mnogo manja u iPP zračenom u vodi nego u vazduhu; manja evolucija oksidativnih produkata u iPP uzorcima zračenim u vodi dovodi do mnogo većih stepena umrežavanja, kao što je prethodno prikazano za različite polietilene (PE) [44,46].

Radijaciono-indukovan porast količine karbonilnih, hidroperoksidnih i drugih polarnih grupa u nepolarnom iPP uzrokuje modifikaciju dielektričnih osobina usled rasta polarnosti polimera [47–52]. Šta više, poznato je da polarne grupe generišu plitke trapove i pojačavaju ubacivanje naelektrisanja [53–55]. Veoma je teško, gotovo nemoguće, iz dielektričnih merenja detektovati prisustvo specifičnih polarnih grupa, ali sve zajedno one daju doprinos (di)električnom ponašanju [56]. Otuda, veza između ukupne indukovanе oksidacije i dielektričnih osobina može biti kvantitativno uspostavljena isto tako dobro za iPP kao i za PE [57,58]. Osim toga, u slu-

čaju dielektrično relaksacionih merenja polarne grupe koje su indukovane zračenjem u nepolarnom iPP su smatrane „marker“ grupama čije kretanje reflektuje kretanje polimernih lanaca. Shodno literaturnim podacima, relaksacioni spektar netretiranog iPP u funkciji temperature je dobro poznat; on pokazuje četiri relaksaciona regiona, koji se označavaju sa α , β , γ i δ u smeru opadanja temperature [59–70]. α proces je lokalizovan ispod temperature topljenja. Iako je poreklo ovog procesa protivurečno u literaturi on nedvosmisleno zahteva prisustvo kristalne faze. Prema Jourdan [59] posledica je relaksacije defekata u kristalnoj fazi. Središnji β pik smešten između 250 i 300 K je identifikovan kao staklasti prelaz amorfne frakcije u iPP-u. γ pik, shodno različitim literaturnim podacima i uslovima, se javlja između 150 i 230 K; ova relaksacija malo varira sa kristaliničnošću i povezuje se sa lokalnim „crank-shaft“ tipom kretanja u amorfnoj fazi [60,69]. U dielektrično relaksacionim merenjima, iPP može takođe da pokaže i četvrtu relaksaciju, uglavnom ispod 100 K, koja se označava kao δ proces i koja se povezuje sa skrivenim rotacijama CH_3 grupa [61,62]. Naša dielektrično relaksaciona merenja na netretiranom iPP prikazana na slici 3a potvrđuju prisustvo sve četiri relaksacije; na frekvenciji od $f = 100\text{ kHz}$, staklasti prelaz, tj. β relaksacija, i dve niske temperaturske (γ i δ) relaksacije se mogu uočiti na oko 300, 220 i 100 K. Početak α relaksacije takođe može biti identifikovan. Promene u dielektričnom relaksacionom spektru sa zračenjem su prikazane na slici 3b. Očevidno je da γ relaksacija praktično isčezava sa gama zračenjem u vazduhu, kao i u slučaju UV zraka [66]. Takođe, dinamičko mehanička ispitivanja termo-oksidativne degradacije u iPP su pokazala da je početak termalne oksidacije istovremen sa delimičnim isčezavanjem γ relaksacije [68–70]. U slučaju uzoraka zračenih u DD vodi i acetilenu neki tragovi ove relaksacije su evidentni za sve zračene uzorke, bez obzira na to kakvi su uslovi zračenja. Sa druge strane, radijaciono-indukovan porast β i α relaksacija je naglašen. Promene u intenzitetu ovih dielektričnih relaksacija su uglavnom povezane sa oksidacijom. Usled prirode α relaksacije i činjenice da ova relaksacija pokazuje veći porast sa apsorbovanom dozom nego β relaksacija (slika 3b) može se zaključiti da se oksidativna degradacija primarno javlja na graničnim površima između amorfne i kristalne faze.

Tangens dielektričnih gubitaka $\tan \delta$, kao funkcija apsorbovane doze na sobnoj temperaturi ($T = 300\text{ K}$) i na 100 kHz, prikazan je na slici 4a. Velika sličnost sa IC rezultatima prikazanim na slici 2c je očevidna, ali je neophodno imati na umu da u slučaju dielektričnih gubitaka doprinos daju polarne grupe povezane sa specifičnom relaksacijom i fazom u kojoj se ona odvija. Uticaj frekvencije na dielektrične gubitke na sobnoj temperaturi je prikazan na slici 4b. U skladu sa prethodnim ispitivanjima [48], dobijeni rezultati za (ne)zračene uzor-

ke iPP-a pokazuju značajan pad dielektričnih gubitaka sa frekvencijom, dok odnos između prikazanih gubitaka za različite iPP uzorke ostaje relativno nepromenjen sa frekvencijom. Kako god, ova funkcionalnost potvrđuje validnost rezultata sa slike 4a u širokom opsegu frekvencija i temperatura.



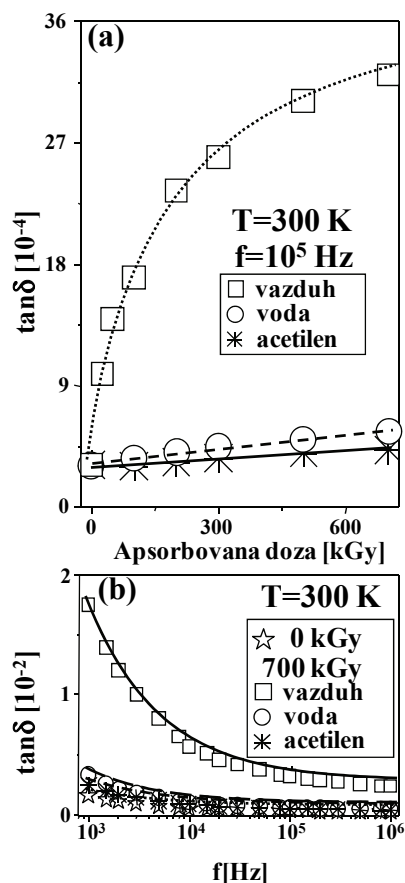
Slika 3. a) Tangens dielektričnih gubitaka u funkciji temperature netretiranih iPP uzoraka na različitim frekvencijama; b) temperaturna zavisnost tangensa dielektričnih gubitaka, na $f = 10^5$ Hz, za uzorke zračene u vazduhu do različitim doza; c) tangens dielektričnih gubitaka u funkciji temperature, na $f = 10^5$ Hz, za netretirane i uzorke iPP zračene do 700 kGy u različitim atmosferama.

Figure 3. a) Dielectric loss tangent versus temperature for virgin iPP sample at different frequencies; b) dielectric loss tangent versus temperature, at $f = 10^5$ Hz, for iPP samples irradiated in air to different absorbed doses; c) dielectric loss tangent versus temperature, at $f = 10^5$ Hz, for virgin and iPP samples irradiated to 700 kGy under various atmospheres.

ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je degradacija glavna reakcija u prvim koracima zračenja, bez obzira na atmosferu. C-P jednačina se čini primenljivom kod zračenja stabilizovanog iPP u određenom opsegu doza i za različite atmosfere. iPP zračen u acetilenu/vodi je imao najmanje/najveće vrednosti nivoa oksidacije, dielektričnih gubitaka, D_g i $G(s)/G(x)$

vrednosti. Računate D_g vrednosti su 1,5 i 5 puta manje za zračenje u DD vodi i vazduhu nego u acetilenu. Pored toga, naši podaci potvrđuju da oksidacija jako utiče na tačku gela ali i da ima mnogo manji efekat na odnos $G(s)/G(x)$. Njegove vrednosti su 1,41, 1,01 i 0,85 za vazduh, DD vodu i acetilen, redom. U slučaju dielek-



Slika 4. a) Tangens dielektričnih gubitaka u funkciji apsorbirane doze na $f = 10^5$ Hz i $T = 300$ K (sobna temperatura), za iPP uzorke zračene u različitim sredinama; b) frekventna zavisnost tangensa dielektričnih gubitaka na $T = 300$ K za nezračene i uzorke zračene do 700 kGy u različitim sredinama.

Figure 4. a) Dielectric loss tangent as a function of absorbed dose, measured at $f = 10^5$ Hz and $T = 300$ K (room temperature), for iPP samples irradiated under various atmospheres; b) dielectric loss tangent versus frequency at $T = 300$ K, for virgin and iPP samples irradiated to 700 kGy under various atmospheres.

tričnih relaksacionih merenja, veza između oksidativne degradacije i dielektričnih osobina je dobro uspostavljena i u saglasnosti je sa IC spektroskopskim merenjima. Količina karbonilnih, hidroperoksidnih i drugih polarnih grupa je mnogo veća za zračenje u vazduhu nego u drugim medijima, što dovodi do većih dielektričnih gubitaka u ovom medijumu. Isčezavanje nisko-temperaturnih (δ i γ) relaksacija sa gama zračenjem potvrdilo je veliku osetljivost strukture iPP na radijaciono-

indukovane promene. Kompletan „nestanak” γ relaksacije u uzorcima iPP zračenim u vazduhu je povezan sa velikom radijaciono-indukovanim oksidativnom degradacijom u ovom medijumu. Slično umrežavajuće, oksidativno i dielektrično ponašanje je uočeno za uzorke zračene u vodi i acetilenu, što ukazuje da je DD voda dobar umrežavajući medijum.

Zahvalnica

Ovaj rad je urađen zahvaljujući Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj (projekat br. 141013).

LITERATURA

- [1] M. Dole, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1972.
- [2] M. Dole, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1973.
- [3] A. Singh, J. Silverman, (Eds.), *Radiation Processing of Polymers*, Hanser Publishers, Munich, 1991.
- [4] R. Setnescu, S. Jipa, T. Setnescu, C. Podina, Z. Osawa, Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins: II. Chemiluminescence from γ -irradiated polymers, *Polym. Degrad. Stabil.* **61** (1998) 109–117.
- [5] E. J. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, Woodbury, American Institute of Physics, New York, 1996.
- [6] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems (High Polymers)*, Interscience Publishers, John Wiley and Sons Inc, New York and London, 1962.
- [7] R.M. Black, B.J. Lyons, Effect of high-energy radiation on polypropylene, *Nature* **180** (1957) 1346–1347.
- [8] R.M. Black, B.J. Lyons, Radiation-induced changes in the structure of polypropylene, *Proc. R. Soc. London A* **253** (1959) 322–330.
- [9] W. Schnabel, M. Dole, Radiation chemistry of isotactic and atactic polypropylene. I. Gas evolution and gel studies, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 295–299.
- [10] J. Gao, Y. Lu, G. Wei, X. Zhang, Y. Liu, J. Qiao, Effect of radiation on the crosslinking and branching of polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* **85** (2002) 1758–1764.
- [11] B. Krause, L. Haubler, D. Voigt, Comparison of the molecular properties and morphology of polypropylenes irradiated under different atmospheres and after annealing, *J. Appl. Polym. Sci.* **100** (2006) 634–639.
- [12] D. Auhl, J. Stange, H. Munstedt, B. Krause, D. Voigt, A. Lederer, U. Lappan, K. Lunkwitz, Long-chain branched polypropylenes by electron beam irradiation and their rheological properties, *Macromolecules* **37** (2004) 9465–9472.
- [13] S. Nishimoto, T. Kagya, *Handbook of Polymer Degradation*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [14] A.T. Fintzou, A.V. Badeka, M.G. Kontominas, K.A. Riganakos, Changes in physicochemical and mechanical properties of γ -irradiated polypropylene syringes as a function of irradiation dose, *Radiat. Phys. Chem.* **75** (2006) 87–97.
- [15] A.T. Fintzou, M.G. Kontominas, A.V. Badeka, M.R. Stahl, K.A. Riganakos, Effect of electron-beam and gamma-irradiation on physicochemical and mechanical properties of polypropylene syringes as a function of irradiation dose: Study under vacuum, *Radiat. Phys. Chem.* **76** (2007) 1147–1155.
- [16] E.-S.A. Hegazy, T. Seguchi, K. Arakawa, S. Machi, Radiation-induced oxidative degradation of isotactic polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* **26** (1981) 1361–1372.
- [17] E.-S.A. Hegazy, A.H. Zahran, S.S. Al-Diab, J. Salama, Radiation effect on stabilized polypropylene, *Radiat. Phys. Chem.* **27** (1986) 139–144.
- [18] W. Genshuan, Q. Jinliang, H. Xuan, Z. Fengru, W. Milan, Research on radiation stability of polypropylene, *Radiat. Phys. Chem.* **52** (1998) 237–241.
- [19] A.B. Lugao, B.W.H. Artel, A. Yoshiga, L.F.C.P. Lima, D.F. Parra, J.R. Bueno, S. Liberman, M. Farrahc, W.R. Tercariolc, H. Otaguroa, Production of high melt strength polypropylene by gamma irradiation, *Radiat. Phys. Chem.* **76** (2007) 1691–1695.
- [20] T. Sawasaki, A. Nojiri, Radiation crosslinking of polypropylene, *Radiat. Phys. Chem.* **31** (1987) 877–886.
- [21] D.H. Han, S-H. Shin, S. Petrov, Crosslinking and degradation of polypropylene by electron beam irradiation in the presence of trifunctional monomers, *Radiat. Phys. Chem.* **69** (2004) 239–244.
- [22] A. Fucitano, A. Buttafava, G. Mongini, F. Martinotti, A. Berzero, L. Strada, Radiation induced oxidation of isotactic polypropylene and mechanism of action of HALS stabilizers, *Radiat. Phys. Chem.* **48** (1996) 127–128.
- [23] A. Fucitano, A. Buttafava, J. Mayer, H. Banford, R. A. Fouracre, ESR study of the effects of a charge scavenger on the radiolysis of isotactic polypropylene, *Radiat. Phys. Chem.* **54** (1999) 195–197.
- [24] R. Mishra, S.P. Tripathy, K.K. Dwivedi, D.T. Khathing, S. Ghosh, M. Müller, D. Fink, Electron induced modification in polypropylene, *Radiat. Meas.* **33** (2001) 845–850.
- [25] I. Krupa, A.S. Luyt, Thermal properties of isotactic polypropylene degraded with gamma irradiation, *Polym. Degrad. Stabil.* **72** (2001) 505–508.
- [26] X.C. Zhang, R.E. Cameron, The morphology of irradiated isotactic polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* **74** (1999) 2234–2242.
- [27] R.M. Radwan, Electron induced modifications in the optical properties of polypropylene, *J. Phys. D Appl. Phys.* **40** (2007) 374–379.
- [28] A.B. Lugao, H. Otaguro, D.F. Parra, A. Yoshiga, L.F.C.P. Lima, B.W.H. Artel, S. Liberman, Review on the production process and uses of controlled rheology polypropylene-Gamma radiation versus electron beam processing, *Radiat. Phys. Chem.* **76** (2007) 1688–1690.
- [29] N. Yagoubi, R. Peron, B. Legendre, J.L. Grossiord, D. Ferrier, Gamma and electron beam radiation induced physico-chemical modifications of poly(propylene), *Nucl. Instrum. Meth. B* **151** (1999) 247–254.
- [30] A.B. Lugao, B. Hutzler, T. Ojeda, S. Tokumoto, R. Siemens, K. Makuuchi, A.C.H. Villavicencio, Reaction mechanism and rheological properties of polypropylene irradiated under various atmospheres, *Radiat. Phys. Chem.* **57** (2000) 389–392.

- [31] A. Valenza, S. Piccarolo, G. Spadaro, Influence of morphology and chemical structure on the inverse response of polypropylene to gamma radiation under vacuum, *Polymer* **40** (1999) 835–841.
- [32] R.A. Jones, J.I. Cail, R.F.T. Stepto, I.M. Ward, Atomistic and Flory-Stockmayer analyses of irradiated i-PP gel fractions and comparison with results from PE, *Macromolecules* **33** (2000) 7337–7344.
- [33] Z. Stojanovic, Z. Kacarevic-Popovic, S. Galovic, D. Milicevic, E. Suljovrujic, Crystallinity changes and melting behavior of the uniaxially oriented iPP exposed to high doses of gamma radiation, *Polym. Degrad. Stabil.* **87** (2005) 279–286.
- [34] I. Chodak, Properties of crosslinked polyolefin-based materials, *Prog. Polym. Sci.* **20** (1995) 1165–1199.
- [35] C. Aymes-Chodur, N. Betz, B. Legendre, N. Yagoubi, Structural and physico-chemical studies on modification of polypropylene and its polyphenolic antioxidant by electron beam irradiation, *Polym. Degrad. Stabil.* **91** (2006) 649–662.
- [36] N.S. Marans, L.J. Zapas, Molecular weight changes in irradiated polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* **11** (1967) 705–718.
- [37] D.O. Geymer, The effects of ionizing radiation on the molecular weight of crystalline polypropylene, *Die Makromol. Chem.* **99** (1966) 152–159.
- [38] A. Rivaton, D. Lalande, J-L. Gardette, Influence of the structure on the g-irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects, *Nucl. Instrum. Meth. B* **222** (2004) 187–200.
- [39] A. Tidjani, Y. Watanabe, Study of the effect of γ -dose rate on the oxidation of polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* **60** (1996) 1839–1845.
- [40] J. Lacoste, D. Vaillant, D.J. Carlsson, Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of isotactic polypropylene, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **31** (1993) 715–722.
- [41] D.E. Gavrilu, B. Gosse, Post-irradiation degradation of polypropylene, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **185** (1994) 311–317.
- [42] A. Shinde, R. Salovey, Irradiation of ultrahigh-molecular-weight polyethylene, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **23** (1985) 1681–1689.
- [43] T.S. Dunn, Radical Structure and Its Role in the Oxidative Degradation of Irradiated Polypropylene, *Radiat. Phys. Chem.* **14** (1979) 625–634.
- [44] Z. Kacarevic-Popovic, D. Kostoski, Lj. Novakovic, N. Miljevic, B. Šečerov, Influence of the irradiation conditions on the effect of radiation on polyethylene, *J. Serb. Chem. Soc.* **69** (2004) 1029–1041.
- [45] I.G. Draganic, Z.D. Draganic, *The Radiation Chemistry of Water*, Academic Press, New York, 1971.
- [46] E. Suljovrujic, D. Kostoski, J. Dojcilovic, Charge trapping in gamma irradiated low-density polyethylene, *Polym. Degrad. Stabil.* **74** (2001) 167–170.
- [47] H.M. Banford, R.A. Fouracre, A. Faucitano, A. Buttava, F. Martinotti, The influence of γ -irradiation and chemical structure on the dielectric properties of PP, *Radiat. Phys. Chem.* **48** (1996) 129–130.
- [48] H.M. Abdel-Hamid, Effect of electron beam irradiation on polypropylene films-dielectric and FT-IR studies, *Solid State Electron.* **49** (2005) 1163–1167.
- [49] H.M. Banford, R.A. Fouracre, G. Chen, D.J. Tedford, Electrical conduction in irradiated low-density polyethylene, *Radiat. Phys. Chem.* **40** (1992) 401–410.
- [50] H.M. Banford, R.A. Fouracre, A. Faucitano, A. Buttava, F. Martinotti, The influence of chemical structure on the dielectric behavior of polypropylene, *IEEE T. Dielect. El. In.* **3** (1996) 594–598.
- [51] P. Hedvig, *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, Academia Kiado, Budapest, 1977.
- [52] A.M. Magerramov, M.K. Dashdamirov, Structural aspects of the radiation modification of the dielectric properties of polyolefins, *High Energ. Chem.* **39** (2005) 142–147.
- [53] R.A. Fouracre, H.M. Banford, M.J. Given, Charge migration processes in insulators, *High Temp. Chem. P.* **2** (1993) 257–264.
- [54] R.A. Fouracre, S.J. MacGregor, M. Judd, H.M. Banford, Condition monitoring of irradiated polymeric cables, *Radiat. Phys. Chem.* **54** (1999) 209–211.
- [55] T. Lu, G.M. Sessler, An experimental study of charge distributions in electron-beam irradiated polypropylene films, *IEEE T. Dielect. El. In.* **26** (1991) 228–235.
- [56] A.V. Vannikov, V.K. Matveev, V.P. Sichkar, A.P. Tutnev, *Radiacionnie effekti v polimerah, Elektricheskie svoystva*, Izdatel'stvo Nauka, Moskva, 1982.
- [57] E. Suljovrujic, Dielectric studies of molecular β -relaxation in low density polyethylene: the influence of drawing and ionizing radiation, *Polymer* **43** (2002) 5969–5978.
- [58] E. Suljovrujic, Some aspects of structural electrophysics of irradiated oriented LLDPE, *Nucl. Instrum. Meth. B* **236** (2005) 399–406.
- [59] C. Jourdan, J.Y. Cavaille, J. Perez, Mechanical relaxations in polypropylene. A new experimental and theoretical approach, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **27** (1989) 2361–2384.
- [60] I. Quijada-Garrido, J.M. Barrales-Rienda, J.M. Pereña, G. Frutos, Dynamic mechanical and dielectric behavior of erucamide (13-Cis-Docosamide), isotactic poly(propylene), and their blends, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **35** (1997) 1473–1482.
- [61] J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 1975.
- [62] H.W. Starkweather, P. Avakian, R.R. Matheson, J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, Ultralow temperature dielectric relaxations in polyolefins, *Macromolecules* **25** (1992) 6871–6875.
- [63] T. Umemura, T. Suzuki, T. Kashiwazaki, Impurity Effect of the Dielectric Properties of Isotactic Polypropylene, *IEEE T. Dielect. El. In. El.* **17** (1982) 300–305.
- [64] A. Sakai, K. Tanaka, Y. Fujii, T. Nagamura, T. Kajiyama, Structure and thermal molecular motion at surface of semi-crystalline isotactic polypropylene films *Polymer* **46** (2005) 429–437.
- [65] M.L. Castejón, P. Tiemblo, J.M. Gómez-Elvira, Photo-oxidation of thick isotactic polypropylene films. II. Evolution of the low temperature relaxations and of the

- melting endotherm along the kinetic stages, *Polym. Degrad. Stabil.* **71** (2001) 99–111.
- [66] I.I. Perepechko, *Svoistva polimerov pri nizkih temperaturah*, Khimiya, Moskva, 1977.
- [67] T. Hara, Dielectric Property of Some Polymers in Low Temperature Region, *Jpn. J. Appl. Phys.* **6** (1967) 147–150.
- [68] M. Hoyos, P. Tiemblo, J.M. Gómez-Elvira, The role of microstructure, molar mass and morphology on local relaxations in isotactic polypropylene. The α relaxation, *Polymer* **48** (2007) 183–194.
- [69] N. Olivares, P. Tiemblo, J.M. Gomez-Elvira, Physicochemical processes along the early stages of the thermal degradation of isotactic polypropylene I. Evolution of the γ relaxation under oxidative conditions, *Polym. Degrad. Stabil.* **65** (1999) 297–302.
- [70] P. Tiemblo, J.M. Gomez-Elvira, S. Garcia Beltrán, L. Matisova-Rychla, J. Rychly, Melting and α relaxation effects on the kinetics of polypropylene thermooxidation in the range 80–170 °C, *Macromolecules* **35** (2002) 5922–5926.

SUMMARY

PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE IRRADIATED IN VARIOUS ATMOSPHERES

Dejan S. Miličević, Edin H. Suljovrujić

Vinča Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

In this paper, changes in structure and physical properties of stabilized isotactic polypropylene (iPP) were created by gamma irradiation, up to a dose of 700 kGy, in different media: air, deionized distilled (DD) water and acetylene. Two main effects occur when polyolefins, such as iPP, are subjected to ionizing radiation: crosslinking and scission of macromolecules. The domination of one or the other of these competitive processes is determined by both the structural peculiarities of the polymers and the experimental irradiation conditions. Gel and infrared (IR) spectroscopy measurements were used to determine the changes in the degree of network formation and oxidative degradation, respectively. Sol–gel analysis was studied in detail using the Charlesby–Pinner (C–P) equation. The radiation-induced changes in the structure and evolution of oxygen-containing species were also studied through dielectric loss ($\tan \delta$) analysis in a wide temperature and/or frequency range. Evolution of low temperature dielectric relaxations with gamma irradiation was investigated. The results showed that degradation was the major reaction in the initial step of irradiation, no matter what the atmosphere was. The C–P equation seemed applicable when stabilized iPP was irradiated within a certain dose range in various atmospheres. The iPP irradiated in acetylene/air had the lowest/highest values for oxidation level, dielectric losses, D_g and $G(s)/G(x)$ values. The calculated D_g values are 1.5 and 5 times larger for the irradiation in DD water and air than for the acetylene. Furthermore, our data confirm that oxidation strongly affects the gel point but has a much lower effect on the $G(s)/G(x)$ ratio. In the case of dielectric relaxation measurements, the connection between the oxidative degradation and dielectric properties is well established and is in good agreement with IR spectroscopy measurements. The amount of carbonyl, hydroperoxide and other polar groups is much higher for the irradiation in air than in other media, leading to higher dielectric losses. Disappearance of low temperature (δ and γ) relaxations with gamma radiation confirmed great sensitivity of iPP structure to radiation-induced changes. Complete “vanishing” of the γ relaxation in iPP samples irradiated in air is connected with a large radiation-induced oxidative degradation in this medium. Similar crosslinking, oxidation and dielectric behaviour was observed for the samples irradiated in water and acetylene, indicating DD water as a good crosslinking medium.

Ključne reči: Gama zračenje • Poli-propilen • Umrežavanje • Oksidativna degradacija • Dielektrične osobine

Key words: Gamma irradiation • Polypropylene • Crosslinking • Oxidative degradation • Dielectric properties