

05;07;12

©1994 г.

## К ВОПРОСУ О ФЕРРОМАГНЕТИЗМЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

*В.А.Белошенко, В.П.Дьяконов, П.В.Замотаев,  
А.Набялек,<sup>1</sup> С.Пезота,<sup>1</sup> А.П.Прохоров*

Донецкий физико-технический институт АН Украины,  
340114, Донецк, Украина

<sup>1</sup>Институт физики ПАН, Варшава

(Поступило в Редакцию 28 февраля 1994 г.)

Исследованы ИК, ЭПР спектры и намагниченность атактического полипропилена (АПП). Показано, что с ростом времени ультрафиолетового облучения в АПП возрастает плотность парамагнитных центров. Установлено, что намагниченность АПП определяется суперпозицией диамагнитных и парамагнитных свойств. С понижением температуры до 4.2 К парамагнетизм АПП усиливается и становится превалирующим, но признаков парамагнитного насыщения не наблюдается.

В работах [1,2] сообщалось о наблюдении аномально высокой проводимости в тонких пленках окисленного полипропилена, нанесенных на металлическую подложку. Обнаруженный эффект связывали с появлением в процессе окисления полимера сверхпроводящих каналов, представляющих собой "суперполяроны", вытянутые по направлению приложенного напряжения [3]. Однако дальнейшие исследования [4] показали, что природа эффекта иная и связана с микропробоем образца, сопровождающимся образованием дендрита, ветви которого представляют полые каналы. Эти каналы заполняются испаряющимся металлом, что и обеспечивает высокую проводимость полипропилена. Помимо этого, описано аномальное поведение магнитной восприимчивости окисленного атактического полипропилена (АПП) [1,5], которое авторы объясняли появлением в АПП ферромагнитного упорядочения при комнатной температуре в магнитном поле 0.1...0.2 Тл. Указанное поведение наблюдали не только для пленочных, но и для блочных образцов. Причины его не обсуждались, поскольку полученных в [1,5] экспериментальных данных было недостаточно, чтобы судить о каких-либо магнитоструктурных превращениях в АПП. В то же время в более поздних публикациях других авторов, например [6], даются ссылки на обнаруженные в [1,5] ферромагнитные свойства АПП как на установленный факт. В связи с этим в настоящей работе более детально изучены изменения структуры, резонансных в магнитных свойствах АПП, происходящие при его фотоокислении.

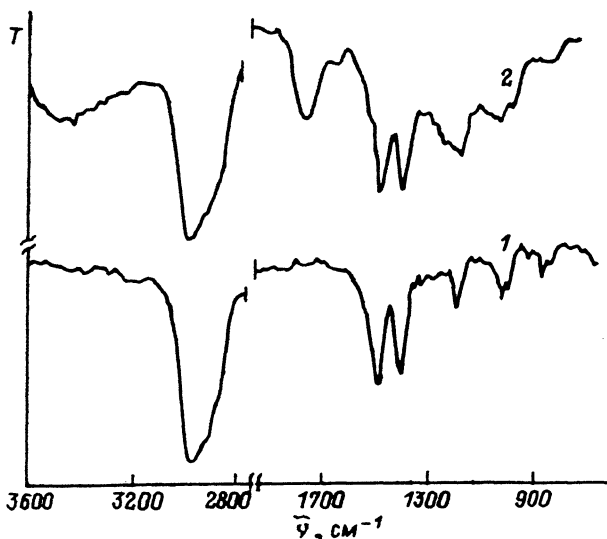


Рис. 1. ИК спектры ИПП (1) и АПП (2).

Использовали блочные образцы АПП и для сравнения изотактического полипропилена (ИПП). Фотоокисление АПП осуществляли на воздухе лампой ДРШ-250. Для этого исходный материал толщиной 3 мм прокатывали в вальцах в полосу толщиной 0.3 мм. Впоследствии из полосы получали образцы необходимых размеров. С целью интенсификации окислительных процессов в АПП вводили фотоинициаторы — бензофенон или 2-метил-антрахинон в количестве 0.2 мас. % из раствора в ацетоне.

Спектры поглощения в ИК области снимали на спектрофотометре "Specord-75". Эксперименты по ЭПР проводили на спектрометре трехсантиметрового диапазона, позволяющем измерять как производную сигнала поглощения с использованием частот модуляции магнитного поля от 20 до 100 Гц, так и непосредственно сигнал поглощения. Для оценки количества парамагнитных центров в образцах АПП использовали навеску  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , содержащую  $10^{19}$  парамагнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Кроме того, на держателе образцов размещали небольшое количество 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила, что позволяло корректно сравнивать интенсивность поглощения от АПП и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Все образцы имели одинаковую массу.

Магнитные измерения выполняли на вибрационном магнитометре VSM-PAR Model 4500 в интервале температур 300–4.2 К и магнитном поле  $H$  по 1.5 Тл. Намагниченность  $m$  измеряли при непрерывном увеличении (уменьшении) магнитного поля со скоростью 0.01 Тл/с.

Как видно из рис. 1, ИК спектр исследованного АПП имеет характерные отличия от спектра ИПП. В областях 1710–1730 и 3400–3500  $\text{cm}^{-1}$  у АПП наблюдается более интенсивное поглощение, соответствующее колебаниям примесных карбонильных и гидропероксидных групп. Ультрафиолетовое (УФ) облучение АПП вызывает незначительные изменения в его ИК спектре. Эти факты свидетельствуют о том, что исходные образцы АПП имеют высокую степень окисления, значительно превышающую таковую ИПП [7,8].



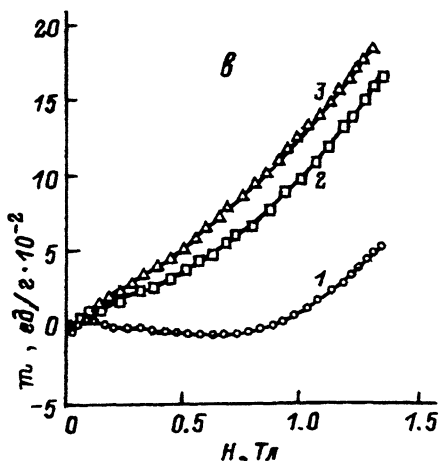
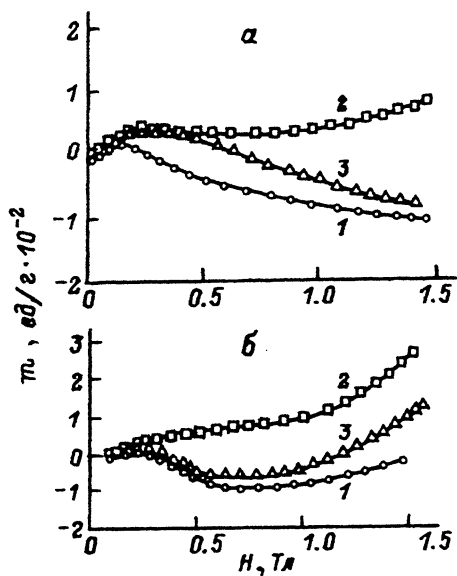


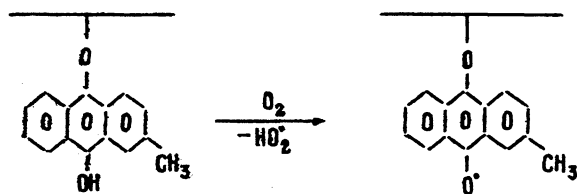
Рис. 3. Зависимости намагненности  $m$  от напряженности магнитного поля  $H$  для АПП при температурах 300 (а), 77 (б), 4.2 К (в).

1 — исходные образцы; 2, 3 — соответственно после облучения в течение 2 и 4 ч.

диамагнетизмом, хотя в полях  $H < 0.2$  Тл и проявляется слабый парамагнетизм (рис. 3,а). Суперпозиция диа- и парамагнитного вкладов имеет место и для облученных образцов. При этом в случае  $H > 0.6$  Тл у них наблюдается различный характер зависимости  $m(H)$ : АПП с меньшим временем УФ экспонирования обнаруживает парамагнитное поведение, при большей экспозиции присутствует диамагнитный отклик (рис. 3,а).

С понижением температуры до 77 и далее до 4.2 К парамагнитная восприимчивость возрастает у всех исследованных образцов. Наиболее значительные изменения имеют место у АПП, подвергавшегося четырехчасовому облучению. Его намагненность не только меняет знак, но при 4.2 К превалирует по отношению к другим образцам (рис. 3,б,в). Увеличение  $m$  происходит вплоть до  $H = 1.5$  Тл без признаков парамагнитного насыщения.

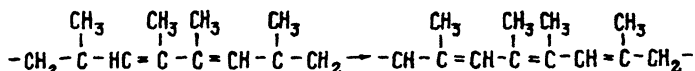
Введение фотоинициаторов не приводит к качественным изменениям в зависимостях  $m(H)$  исходных и облученных образцов АПП и слабо влияет на плотность парамагнитных центров, хотя и меняет форму линии ЭПР, увеличивая интенсивность низкополевой части линии поглощения (рис. 2). Этот результат можно интерпретировать, рассмотрев процесс фотопревращения инициатора. Возникающие в нем семихиноновые или  $\cdot\text{O}_2\text{H}$  радикалы способны образовывать макрорадикалы или полиены, а также присоединяться к цепочке по активному центру, давая гидропероксидную или привитую гидрохиноновую группу. Фенольный водород в последней легко обрывается, в том числе кислородом, и может давать устойчивый макрорадикал



Последний может быть сопряжен с цепочкой двойных связей. Очевидно, что это способствует уширению ЭПР спектра. Избыток фотоинициатора приводит как к экранированию поглощения фотохимически активных  $-OON$  и  $C$  групп, так и к гибели части полиенильных

макрорадикалов в реакциях с семихиновными макрорадикалами. По-видимому, этим и объясняется слабый рост концентрации макрорадикалов в фотоиницированном процессе.

Следует отметить, что, несмотря на сравнительную легкость образования макрорадикалов при окислении АПП, возникновение полиеновых бирадикалов, при которых возможно проявление ферромагнетизма, представляется достаточно маловероятным, поскольку радикальные центры у них должны легко мигрировать навстречу друг другу с образованием более протяженного полиена



Полученные результаты свидетельствуют в пользу этого утверждения. Таким образом, исследованные образцы АПП не проявляют аномального ферромагнетизма, о котором сообщалось ранее [1,5]. Результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что АПП проявляет как диа-, так и парамагнитные свойства в исследуемом интервале полей и температур. С понижением температуры и ростом магнитного поля парамагнетизм АПП усиливается и становится преобладающим. В то же время парамагнитного насыщения и тем более возникновения дальнего магнитного порядка не наблюдается вплоть до  $T = 4.2$  К и  $H = 1.5$  Тл.

### Список литературы

- [1] Ениколопан Н.С., Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. Вып. 6. С. 325-330.
- [2] Архангородский В.М., Гук Е.Г., Ельяшевич А.М. и др. // ДАН СССР. 1989. Т. 309. № 3. С. 634-638.
- [3] Григоров Л.Н., Смирнова С.Г., Демичева О.В. // Сверхпроводимость: ФХТ. 1991. Т. 4. Вып. 2. С. 399-408.
- [4] Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Ривкин М.М. и др. // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 11. С. 3457-3464.
- [5] Смирнова С.Г., Демичева О.В., Григоров Л.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. Вып. 4. С. 212-214.
- [6] Miller J.S. // Advanced Materials. 1992. N 4. P. 298-300.
- [7] George G.A. // Development in Polymer Degradation-3 / Ed. N.Grassie. London: Appl. Sci. Publ., 1981. P. 173-206.
- [8] Kubota H., Takahashi K., Ogiwara Y. // Polym. Degrad. and Stab. 1990. Vol. 29. P. 207-216.
- [9] Kuroki T., Sawaguchi T., Niikuni S. et al. // Macromolecules. 1982. Vol. 15. N 5. P. 1460-1464.
- [10] Chodak J., Lazar M. // Angew. Macromolec. Chem. 1982. Vol. 106. N 1572. P. 153-160.