

678.742

## ДЕЙСТВИЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ПОЛИЭТИЛЕН ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

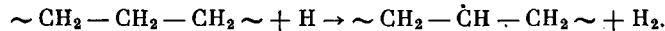
### I. ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

*Н. А. Словохотова, А. Т. Корицкий, В. А. Каргин,  
Н. Я. Бубен, В. В. Бибиков, З. Ф. Ильичева,  
Г. В. Рудная*

Хорошо известно, что в полиэтилене при действии на него ионизирующих излучений преобладает процесс спшивания и образуются двойные связи *транс*-виниленового типа. Ненасыщенность винильного и винилиденового типа, имеющаяся в исходном полиэтилене, уменьшается при облучении [1, 2]. Не обратимые разрывы углерод-углеродных связей, приводящие к образованию летучих углеводородов, происходят только по концам цепей и в точках разветвлений [3]. Кроме образования одиночных *транс*-виниленовых связей, при облучении большими дозами образуются диены, а также полиеновые цепочки [4, 5], причем образованию диенов и полиенов благоприятствует понижение температуры облучения [6]. Сшивание происходит главным образом в аморфных областях полимера, в то время как *транс*-виниленовые двойные связи образуются как в аморфных, так и в кристаллических областях полимера [7].

Исследованием облученного полиэтилена методом парамагнитного резонанса установлено образование алкильных радикалов, быстро исчезающих при повышении температуры, и аллильных радикалов [8]  $\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$ , которые могут существовать довольно долгое время, а также радикалов типа  $\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_2\sim$  [9]. Однако, несмотря на многочисленные исследования, механизм процессов, происходящих в полиэтилене при облучении, еще неясен.

Праведников и Медведев [10] считают, что образование перекрестных связей в полиэтилене происходит в результате рекомбинации свободных радикалов, один из которых является первичным, а второй образуется в непосредственной близости от первого в результате реакции

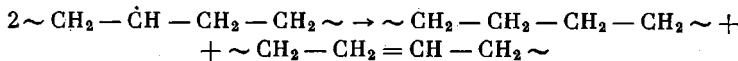


Однако такая схема не может объяснить ряд наблюдаемых при облучении полиэтилена явлений, таких как защитное действие некоторых веществ, быстрое исчезновение винилиденовой ненасыщенности при малых дозах облучения, закономерности накопления свободных радикалов при облучении. Для объяснения этих явлений Александер и Чарлзби [11], а также другие исследователи [7, 12, 13] выдвинули гипотезу о миграции энергии или заряда в полимере при его облучении. Вайсс [14] предложил ионный механизм спшивания полиэтилена.

Сиоу и Майер [15] на основании исследования радиолиза твердых парафинов сделали вывод, что образование двойных связей является необходимым промежуточным шагом в механизме спшивания. Они предположили, что образование перекрестных связей между цепями происхо-

дит вследствие рекомбинации аллильных радикалов. С другой стороны, Миллер с сотрудниками [3] рассматривают образование трансвиниленовых двойных связей как процесс, совершенно отличный от образования перекрестных связей.

Дол, Столки и Вильямс [16] показали, что полиэтилен с наибольшим начальным содержанием виниленовых групп требует наибольшей дозы облучения, чтобы достигнуть гель-точки. Следовательно, виниленовые группы, имеющиеся в полиэтилене до облучения, не расходуются на образование спивок, однако авторы считают, что виниленовые группы, образующиеся в процессе облучения, могут распадаться с образованием перекрестных связей. Пирсон [13] представляет образование трансвиниленовых двойных связей как результат взаимодействия двух алкильных радикалов;



Миллер, Лаутон и Балвит [3] предложили другой механизм образования двойных связей, по которому двойные связи при облучении образуются путем вырывания двух соседних атомов водорода в цепи в результате одного первичного акта.

В настоящем исследовании мы поставили перед собой задачу выяснить механизм образования двойных связей в полиэтилене при его облучении, т. е. решить вопрос, появляются ли двойные связи в результате первичного радиационного акта или они возникают при вторичных реакциях между полимерными радикалами.

### Техника эксперимента

Накопление двойных связей в полиэтилене при облучении его быстрыми электронами определялось по инфракрасным спектрам. Инфракрасные спектры исследуемых образцов измерялись при различной, в том числе при низкой температуре ( $-196^\circ$ ,  $-130^\circ$ ), при которой еще не происходит рекомбинации свободных радикалов в облученном полиэтилене. Для записи инфракрасных спектров при низкой температуре образцы полистирила толщиной 0,5 мм укрепляли в спектрометре в специальной рамке и поливали струей жидкого или обдували струей подогретого газообразного азота. Все операции по переносу образцов от установки для облучения к инфракрасному спектрометру также производили в среде жидкого азота.

Разогревание пленок до комнатной температуры и выше производили в струе подогретого азота. Измерение инфракрасных спектров производили на двухлучевом спектрофотометре Н-800 фирмы Хильгер.

Пленки полистирила облучали быстрыми электронами с энергией 1,6 MeV в среде жидкого или подогретого газообразного азота. Дозы облучения варьировались от 25 Mrad до 300 Mrad.

Были исследованы образцы полистирила высокого и низкого давления, а также полистирила, полученного радиационной полимеризацией. Степень разветвленности полистирила определяли по полосам поглощения в инфракрасном спектре 1378 и  $560 \text{ cm}^{-1}$  по методу и расчетным формулам, данным в работах [17, 18].

Расчет по этим двум полосам дал достаточно хорошо совпадающие результаты. Полученное среднее значение количества метильных групп на 1000 атомов углерода цепи  $N_{\text{CH}_3}$  равно 21,9 для полистирила высокого давления,  $N_{\text{CH}_3} = 5,5$  — для радиационного полистирила. Количество двойных связей в исследованных образцах полистирила определяли по полосам поглощения в инфракрасных спектрах 966, 910,  $888 \text{ cm}^{-1}$ , относящихся к неплоским деформационным колебаниям связей CH в группах R—CH=CHR—транс, RCH=CH<sub>2</sub> и R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>. Коэффициенты экстинкции для данных полос были взяты из работы [19], причем предварительно по модельному веществу была проверена приложимость этих коэффициентов для определения концентрации в условиях проведения наших опытов (таблица).

### Результаты и их обсуждение

Как было показано Чарлзби и Дэвисоном [19], а также нами [6], двойные связи транс-виниленового типа образуются в полистириле уже при облучении его при температуре жидкого азота, ибо в инфракрасных

спектрах таких образцов полиэтилена, измеренных при низкой температуре ( $\sim -130^\circ$ ) без промежуточного разогрева, наблюдается полоса  $966 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующая указанному типу связи (рис. 1). Радиационный выход транс-винилевых связей в образцах, облученных при ком-

#### Характер ненасыщенности в исследованных образцах полиэтилена

Тип полиэтилена	Двойных связей на 1000 атомов С	Распределение ненасыщенности в % к общему числу		
		$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$\text{R}=\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{RCH}=\text{CHR-транс}$
Полиэтилен низкого давления	0,57	54	31	15
Полиэтилен высокого давления	0,36	13	65	22
Радиационный полиэтилен	0,05	—	100	—

натной температуре и при температуре жидкого азота при дозах ниже 200  $M\text{rad}$ , был приблизительно одинаков и не зависел от рода облучаемого полиэтилена. Нагревание облученных образцов не приводило к

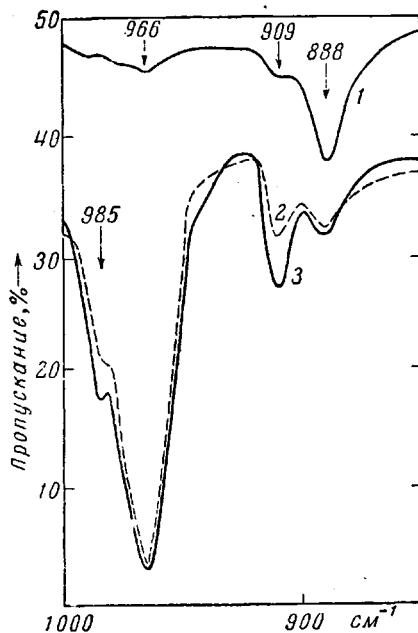


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры образцов полиэтилена высокого давления не облученного (1) и облученных дозой 206  $M\text{rad}$  при температуре  $T = 50^\circ$  (2) и при  $T = -196^\circ$  (3).  $T$  измерения спектра  $26^\circ$

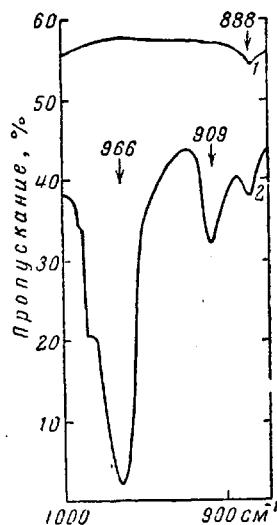


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектр радиационного полиэтилена не облученного (1) и облученного дозой 200  $M\text{rad}$  при температуре  $T = -196^\circ$  (2).  $T$  измерения спектра  $26^\circ$

заметному изменению интенсивности полосы поглощения  $966 \text{ cm}^{-1}$  в спектрах, т. е. при разогреве количество двойных связей этого типа практически не изменялось. Эти данные позволяют утверждать, что транс-вини-

леновые двойные связи возникают в результате первичного радиационного акта.

Исходя из факта независимости радиационного выхода транс-виниловых двойных связей от температуры облучения и, следовательно, от количества накапливающихся при облучении свободных радикалов, можно сделать заключение, что образование двойных связей за счет вторичных реакций между предварительно образовавшимися алкильными радикалами не имеет места. Этот факт является также доказательством того, что реакция двойных связей с атомами водорода, получающимися при облучении, по-видимому, не играет заметной роли, особенно при малых дозах. Если бы эта реакция имела существенное значение, то следовало бы ожидать образования большего количества двойных связей при облучении полиэтилена при температуре жидкого азота, ибо при этой температуре происходит накопление значительных концентраций радикалов и, следовательно, с большей вероятностью должна идти реакция  $R + H \rightarrow RH$ , чем реакция  $\sim CH = CH \sim + H \rightarrow CH_2 - CH \sim$ . При больших дозах (свыше 200 Мрад) наблюдается небольшая разница в интенсивности полосы 966  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах образцов полиэтилена, облученных при различных температурах (рис. 1). Возможно, что с накоплением двойных связей вероятность их реакции с атомами H и другими свободными радикалами становится заметной.

В спектре полиэтилена высокого давления, облученного в вакууме или в среде азота дозами до 200 Мрад, заметно увеличивается интенсивность полосы в области 909  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1). Она появляется также в спектре облученного радиационного полиэтилена (рис. 2), в спектрах необлученных образцов которого в этой области нет полос. Полоса в области 909  $\text{cm}^{-1}$  в спектре соответствует деформационным колебаниям связей CH в винильных группах. Из этого следует, что облучение быстрыми электронами ведет к накоплению в образцах полиэтилена указанных типов винильной ненасыщенности. Согласно изменению интенсивности полосы 909  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах, количество винильных групп в полиэтилене высокого давления при облучении дозой 200 Мрад при  $-196^\circ$  увеличивается в 6 раз, а при  $50^\circ$  — только в 2,5 раза, по сравнению с количеством их в необлученном полимере. Повышение

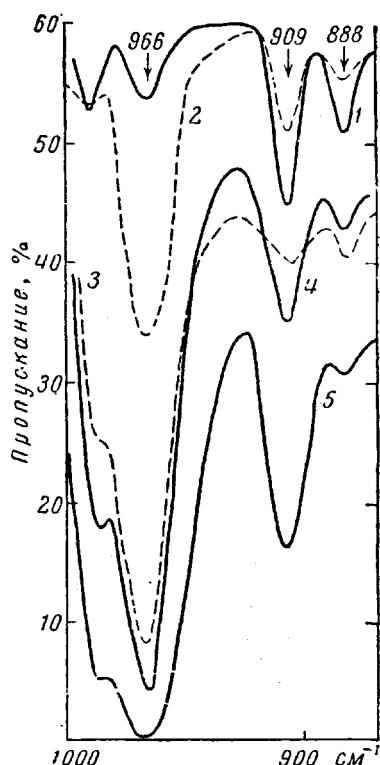


Рис. 3. ИК-спектры образцов полиэтилена низкого давления необлученного (1) и облученных дозой 25 Мрад при  $T = -196^\circ$  (2), дозой 200 Мрад при  $T = +50^\circ$  (3), дозой 225 Мрад при  $T = -196^\circ$  (4), дозой 300 Мрад при  $T = -196^\circ$  (5).  $T$  — измерения спектра 26°

ние дозы при низких температурах ведет к дальнейшему увеличению винильной ненасыщенности, а при высоких температурах не наблюдается дальнейшего заметного роста ее с увеличением дозы свыше 200 Мрад.

При облучении малыми дозами (до 25 Мрад) полиэтилена низкого давления в жидким азоте наблюдается небольшое уменьшение начальной

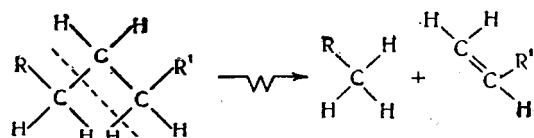
винильной ненасыщенности, но затем с увеличением дозы количество винильных групп снова начинает расти (рис. 3). Облучение же полиэтилена этого типа при температуре 50° ведет к заметному уменьшению винильной ненасыщенности, что было ранее показано в работах [3, 7]. На основании последнего факта авторы указанных работ сделали общий вывод, что облучение производит лишь *транс*-виниленовые и уничтожает винильные, а также винилиденовые двойные связи. Небольшого увеличения количества винильных групп в полиэтилене высокого давления, облученного при комнатной температуре, они не могли заметить, так как работали с более тонкими образцами (до 0,35 мм) и с меньшими дозами (до 80 Мрад), чем мы.

Наши данные свидетельствуют, что при облучении полиэтилена идут процессы возникновения и уничтожения винильных связей, причем повышение температуры облучения благоприятствует протеканию второго процесса.

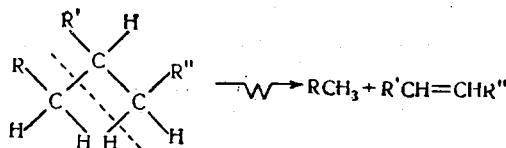
Исчезновение винильной ненасыщенности в опытах по облучению полиэтилена низкого давления при высокой температуре может быть связано с увеличением вероятности реакции с атомами H, а также с увеличением подвижности полимерных цепей при этой температуре, что позволяет возбужденным молекулам или полимерным радикалам ближе подойти к винильным двойным связям и прореагировать с ними. Возможно, это является одной из причин образования более густой сетки перекрестных связей при облучении полиэтилена при высоких температурах [7].

Появление винильных групп при облучении полиэтилена в жидком азоте свидетельствует, что образование их также связано с первичным радиационным актом, происходящим, вероятно, на концах полимерных цепей. В полиэтилене высокого давления одна конечная группа приходится на ~ 50 атомов углерода цепи, следовательно, вероятность образования двойной связи в середине цепи, т. е. *транс*-винилевого типа, в ~ 50 раз должен превышать вероятность образования двойных связей на концах цепи. Согласно сравнению интенсивностей полос поглощения 909 и 966 см<sup>-1</sup> в спектре полиэтилена высокого давления, облученного в жидком азоте дозой в 150 Мрад, отношение количества *транс*-винилевых двойных связей  $N_{\text{тв}}$  к количеству винильных связей  $N_{\text{в}}$  гораздо меньше и  $N_{\text{тв}}/N_{\text{в}} = 13$ . Поскольку разветвленность в радиационном полиэтилене в ~ 4 раза меньше, чем в полиэтилене высокого давления, то при облучении радиационного полиэтилена во столько же раз должна была бы уменьшиться вероятность образования двойных связей на концах цепи и увеличиться отношение  $N_{\text{тв}}/N_{\text{в}}$ . Опыт же говорит о том, что в радиационном полиэтилене при той же дозе 100 Мрад отношение  $N_{\text{тв}}/N_{\text{в}} = 18$ , т. е. только в 1,4 раза больше, чем в полиэтилене высокого давления. Такое увеличение вероятности образования концевых двойных связей при облучении полиэтилена можно объяснить, исходя из предположения о миграции энергии или заряда в процессе облучения.

Можно представить также другой механизм образования винильных групп за счет разрыва главной цепи полиэтилена при облучении:



Однако при таком механизме образования винильных групп отношение  $N_{\text{тв}}/N_{\text{т}}$  не должно зависеть от числа разветвлений в молекуле полиэтилена; если же учесть, что разрыв цепи рядом с разветвлением должен приводить к образованию двойных связей *транс*-винилевого типа



то отношение  $N_{\text{tb}}/N_{\text{v}}$  для полиэтилена высокого давления должно быть больше, чем  $N_{\text{tb}}/N_{\text{v}}$  для радиационного полиэтилена. На самом же деле, наблюдается обратная зависимость. Кроме того, как отмечалось ранее, количество образующихся *транс*-виниленовых групп не зависит от рода облучаемого полиэтилена. Следовательно, механизм образования винильных групп при облучении полиэтилена путем отрыва двух атомов водорода у двух соседних атомов углерода на конце молекулы является наиболее вероятным.

### Выводы

При облучении полиэтилена двойные связи *транс*-виниленового и винильного типа образуются в результате первичного радиационного акта. Облучение полиэтилена ведет как к возникновению, так и к уничтожению винильной ненасыщенности, причем при облучении в области низких температур первый процесс превалирует над вторым.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
11 X 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. С. Никитина, Е. В. Журавская, А. С. Кузьминский. Действие ионизирующих излучений на полимеры, Госхимиздат, 1959.
2. Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд. ин. лит., 1959.
3. A. A. Miller, E. J. Lawton, J. S. Balwit, J. Phys. Chem., 60, 599, 1956.
4. Н. А. Словохотова, В. Л. Карпов, Сб. работ по радиационной химии. Изд. АН СССР, 1955, 196.
5. И. Я. Качкурова, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Н. Я. Черняк, Изв. АН СССР., сер. физ., 23, 1253, 1959.
6. Н. А. Словохотова, А. Т. Корицкий, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 129, 1347, 1959.
7. E. J. Lawton, J. S. Balwit, R. S. Powell, J. Polymer Sci., 32, 257, 1958.
8. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1152, 1959.
9. S. J. Ohnishi, J. Ikeda, S. J. Sugimoto, J. Nitta, J. Polymer Sci., 47, 503, 1960.
10. А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Тр. I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1958, 271.
11. P. Alexander, A. Charlesby, Nature, 173, 578, 1954.
12. M. Dole, C. D. Keeling, D. Y. Rose, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4304, 1954.
13. P. W. Pearson, J. Polymer Sci., 25, 189, 1957.
14. J. Weiss, J. Polymer Sci., 29, 1958, 1958.
15. A. J. Snow, H. C. Mayer, J. Chem. Phys., 27, 1222, 1957.
16. M. Dole, T. J. Stolki, T. F. Williams, Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 269.
17. L. H. Cross, R. B. Richards, H. A. Willis, Disc. Faraday Soc., 9, 235, 1950.
18. E. Barcello, C. Mussy, J. Polymer Sci., 13, 402, 1954.
19. A. Charlesby, W. H. Davison, Chem. and Industry, 1957, 232.

THE ACTION OF HIGH ENERGY ELECTRONS ON POLYETHYLENE  
AT LOW TEMPERATURES. I. DOUBLE BONDS IN IRRADIATED POLYETHYLENE

*N. A. Slovokhotova, A. T. Koritskaya, V. A. Kargin, N. Ja. Buben,  
V. V. Bibikov, Z. F. Il'icheva, G. V. Rudnaya*

S u m m a r y

The accumulation of trans-vinylene and vinyl double bonds in polyethylene irradiated by electrons with energies of 1.6 Mev has been investigate by infrared spectroscopy. The set up permitted observation of the spectra both at positive and at negative temperature close to that of liquid nitrogen. Irradiation was carried out in nitrogen over the temperature range 50 to  $-196^{\circ}$ . It was found that the radiation yield of trans-vinylene double bonds does not change with temperature. The irradiation leads to both generation and disappearance of vinyl double bonds. Lower temperatures favor the accumulation of vinyl groups in polyethylene; at higher temperatures the vinyl double bonds already present are consumed. The correlations found for the double bond accumulation bear witness to the important part played by primary radiation processes in the radioysis of polyethylene.