

УДК 678.01:54+678.742

**ОБ ОСОБЕННОСТИХ ПРОЦЕССА РАДИАЦИОННОГО СПИВАНИЯ  
НЕКОТОРЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ  
В СРЕДЕ  $N_2O$**

*В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, Л. В. Митрофанова,  
Э. Э. Финкель*

Изучая влияние различных газообразных сред на процесс радиационного спшивания полиэтилена (ПЭ), Окада [1, 2] показал, что закись азота ( $N_2O$ ) оказывает заметное ускоряющее действие. В последующих работах [3, 4] он детально исследовал влияние мощности дозы, температуры и давления  $N_2O$  на этот процесс, а в работе [5] показал, что при облучении полизобутилена (ПИБ) в среде  $N_2O$  выход процесса деструкции, характерного для этого полимера, уменьшается по сравнению с облучением на воздухе или в вакууме. Окада предположил, что наблюдаемое уменьшение деструкции обусловлено передачей части энергии, поглощенной полимером при облучении, молекулам закиси азота.

Представляло интерес выяснить влияние  $N_2O$  на процесс радиационного спшивания полипропилена (ПП), имеющего промежуточную структуру по сравнению с ПЭ и ПИБ, а также сравнить особенности этого процесса в ПП и сополимере этилена с пропиленом (СЭП)\* с изученным уже процессом в ПЭ.

Для выяснения этих вопросов образцы различных полиолефинов в виде пленок разной толщины, гранул, порошка и волокон помещали в стеклянные ампулы, откачивали, выдерживали в течение некоторого времени при остаточном давлении не выше  $\sim 10^{-5}$  мм, а затем заполняли ампулы медицински чистой  $N_2O$  до давления  $\sim 550$ — $600$  мм.

Ампулы облучали  $\gamma$ -излучением на источнике  $Co^{60}$ ; в облученных образцах методом экстрагирования определяли содержание гель-фракции.

На рис. 1, а показана зависимость содержания гель-фракции от дозы и среды, в которой проводили облучение, для порошкообразных образцов ПЭ, ПП и СЭП; на рис. 1, б показана аналогичная зависимость для образцов ПЭ различного вида, а на рис. 2 — для фильтментного волокна ПП.

Анализ кривых, приведенных на рис. 1, а, б и рис. 2, показывает, что процесс радиационного спшивания образцов ПЭ и СЭП при облучении в среде  $N_2O$  заметно ускоряется по сравнению с облучением в вакууме, причем этот эффект ускорения отчетливо заметен до доз  $\sim 150$  Мрад. Кроме того, ускоряющее действие  $N_2O$  явно зависит от толщины облучаемых образцов и наиболее заметно на образцах в виде порошка и тонких пленок. При толщине пленок более 0,15 мм, а также для гранул содержа-

\* В настоящей работе использовали образцы СЭП, содержащие 7—10 мол. % полипропилена.

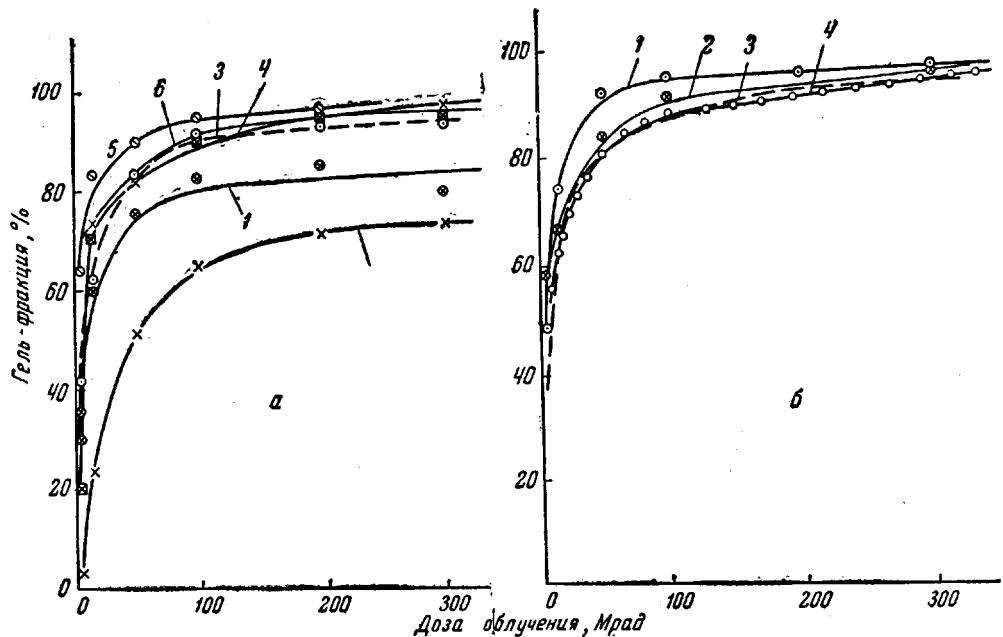


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции от дозы облучения в  $N_2O$  и в вакууме:  
*a* — порошкообразных образцов ПЭ, ПП и СЭП;  
 1 — ПП,  $N_2O$ ; 2 — ПП, вакуум; 3 — ПЭ низкого давления,  $N_2O$ ; 4 — ПЭ низкого давления, вакуум;  
 5 — СЭП,  $N_2O$ ; 6 — СЭП, вакуум;  
*b* — образцов ПЭ различного вида:  
 1 — порошок ПЭ,  $N_2O$ ; 2 — пленка ПЭ,  $N_2O$ ; 3 — гранулы ПЭ,  $N_2O$ ; 4 — гранулы ПЭ, вакуум

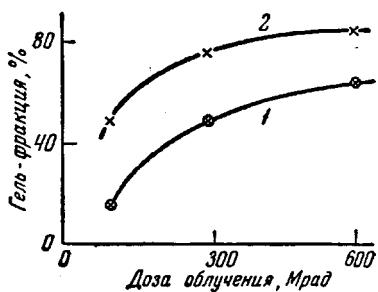


Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции от дозы облучения филаментного волокна ПП:  
 1 — в вакууме; 2 — в  $N_2O$

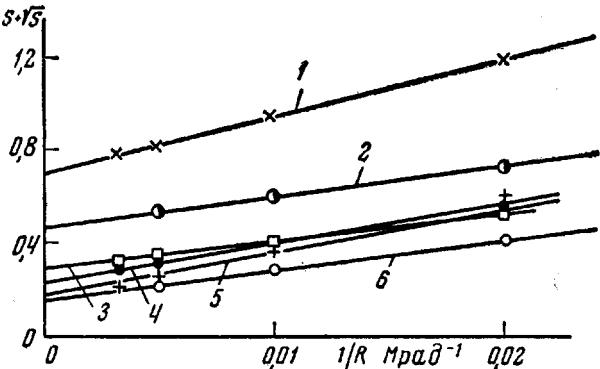


Рис. 3. Зависимость  $s + \sqrt{s}$  от  $1/R$  (облучение в вакууме и  $N_2O$ ) для образцов ПЭ, ПП и СЭП в виде порошка:  
 1 — ПП, вакуум; 2 — ПП,  $N_2O$ ; 3 — ПЭ низкого давления, вакуум; 4 — ПЭ низкого давления,  $N_2O$ ; 5 — СЭП, вакуум; 6 — СЭП

ние гель-фракции практически не зависит от характера среды ( $N_2O$  или вакуум), в которой проводили облучение.

Наиболее резкая разница в скоростях процесса радиационного спиривания при облучении в вакууме и в среде  $N_2O$  обнаружена у ПП, причем довольно сильный ускоряющий эффект наблюдали на образцах как в виде порошка, так и филаментных волокон.

При облучении ПП в вакууме одновременно протекают два процесса: спшивание и деструкция. Второй процесс в ПП протекает более интенсивно, чем в ПЭ, поскольку в главной цепи этого полимера присутствуют третичные атомы углерода.

Отношение вероятностей процессов деструкции и спшивания для ПП  $p_0/q_0 = 0,75-0,8$ . Предельное содержание гель-фракции в ПП, облученном в вакууме, составляет  $\sim 70-75\%$ . При облучении ПП в среде  $N_2O$  содержание гель-фракции достигает 85%.

Предельное содержание гель-фракции в ПЭ и СЭП при облучении в среде  $N_2O$  достигается при более низких дозах, чем при облучении в вакууме, но по абсолютной величине оно почти не зависит от среды, в которой проведено облучение. В противоположность этому, предельное содержание гель-фракции в ПП сильно зависит от среды, в которой проводят облучение (ср. рис. 1, a и рис. 2), причем кривые зависимости содержания гель-фракции от дозы облучения образцов ПП, облученных в вакууме и в среде  $N_2O$ , не совпадают даже при дозах  $\sim 600 \text{ Mrad}$ .

На рис. 3 и 4 показана зависимость величины  $s + \sqrt{s}$  от  $1/R$  для образцов ПЭ, ПП и СЭП. Анализ данных, приведенных на этих рисунках, показывает, что величина отношения вероятностей процессов деструкции и спшивания для ПП уменьшается от 0,75 для порошка и от 0,9 для филаментного волокна при облучении в вакууме до 0,46 при облучении в среде  $N_2O$ .

Известно, что

$$s + \sqrt{s} = p_0/q_0 + \frac{1}{q_0 u_1 R},$$

где  $s$  — содержание золь-фракции;  $p_0$  — число разрывов главной цепи на среднечисленную молекулу;  $q_0$  — число поперечных спивок на среднечисленную молекулу;  $R$  — доза облучения;  $u_1$  — среднечисленный коэффициент полимеризации.

Приведенная формула представляет собой уравнение первой степени, т. е. описывает прямую линию, причем угловой коэффициент ее  $\tan \alpha = 1/q_0 u_1$ , а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат при  $R \rightarrow \infty$  ( $1/R \rightarrow 0$ ), равен  $p_0/q_0$ .

Как видно из рис. 3 и 4, кривые зависимости  $s + \sqrt{s} = f(1/R)$  для образцов ПП, облученных в вакууме и в среде  $N_2O$ , почти параллельны друг другу, т. е. величина  $\tan \alpha = 1/q_0 u_1$  не меняется в зависимости от характера среды при облучении. Закись азота вводится в полимер из газовой фазы; величина  $u_1$  — среднечисленный коэффициент полимеризации — очень чувствительная к присутствию низкомолекулярных добавок, в данном случае практически не меняется. Поэтому из постоянства углового коэффициента прямых следует, что величина  $q_0$ , т. е. вероятность процесса радиационного спшивания, также не меняется. Следовательно, уменьшение величины  $s + \sqrt{s}$ , наблюдаемое при облучении образцов ПП в среде  $N_2O$ , по сравнению с облученными в вакууме, связано с уменьшением вероятности процесса деструкции.

Таким образом, закись азота, по-видимому, замедляет процесс деструкции ПП при облучении и тем самым способствует увеличению относительной вероятности процесса спшивания. Этот вывод хорошо объясняет на-

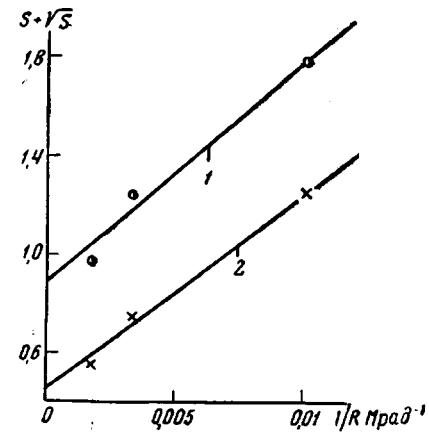


Рис. 4. Зависимость  $s + \sqrt{s}$  от  $1/R$  (облучение в вакууме и  $N_2O$ ) для образцов филаментного волокна ПП:

1 — в вакууме; 2 — в  $N_2O$

блю�аемое экспериментально увеличение предельного содержания гель-фракции в ПП, облученном в среде  $N_2O$ , а также некоторое ускорение процесса сшивания (сдвиг гель-точки в область меньших доз). У ПЭ этот эффект выражен значительно меньше, поскольку превалирующим процессом при облучении является не деструкция, а сшивание.

В работе [5] Окада показал, что закись азота замедляет процесс деструкции ПИБ. При облучении этого полимера в среде  $N_2O$  лишь 63% всей поглощенной энергии излучения затрачивается на реализацию процесса деструкции, т. е. расходуется непосредственно на разрывы главной цепи, тогда как остальные 37% энергии рассеиваются вследствие присутствия молекул  $N_2O$ . Окада предположил, что замедление процесса деструкции ПИБ при облучении его в среде  $N_2O$  связано с передачей энергии от полимера к этой добавке. По его мнению, эффективному рассеянию энергии может способствовать резонанс двух возможных структур молекулы



Весьма вероятно, что подобный механизм рассеяния энергии реализуется не только в ПИБ, но и в других полиолефинах.

### Выводы

1. Изучены особенности процесса радиационного спивания полиэтилена, полипропилена и сополимера этилена с пропиленом при облучении в среде  $N_2O$  и показано, что  $N_2O$  заметно ускоряет этот процесс.

2. На примере полипропилена показано, что увеличение выхода процесса радиационного спивания при облучении полиолефинов в среде  $N_2O$  связано с замедлением процесса деструкции.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Научно-исследовательский институт  
кабельной промышленности

Поступила в редакцию  
22 VIII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Okada, J. Polymer Sci., 50, 25, 1961.
2. J. Okada, J. Appl. Polymer Sci., 7, 695, 1963.
3. J. Okada, J. Appl. Polymer Sci., 7, 705, 1963.
4. J. Okada, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1153, 1963.
5. J. Okada, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1731, 1963.

---

### CHARACTERISTICS OF THE RADIATION CROSSLINKAGE OF SOME POLYOLEFINS AND THEIR COPOLYMERS IN $N_2O$ MEDIUM

*V. L. Karpov, S. S. Leshchenko, L. V. Mitrofanova, E. E. Finkel*

#### Summary

The effect of nitrous oxide on the radiation crosslinking of polyethylene, polypropylene and ethylene-propylene copolymer has been investigated by an extraction method. It has been shown that nitrous oxide exerts an accelerating effect on the radiation crosslinking of polyolefins. The sensitization of the crosslinking process has been found to be due to suppression of degradation.