

УДК 620. 183 : 678.742

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ
СТРУКТУРЫ НА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ В НЕКОТОРЫХ ПОЛИОЛЕФИНАХ**

*Г. Г. Джигбагашвили, Н. А. Словохотова, С. С. Лещенко,
В. Л. Карпов*

В настоящей работе была поставлена задача выяснить, с одной стороны, некоторые вопросы, касающиеся радиационной химии полиэтилена: механизма внутри- и межмолекулярного спивания, образования ненасыщенности разного типа, исчезновения «концевой» ненасыщенности, а с другой — как изменение химической и надмолекулярной структуры полиэтилена влияет на протекание радиационно-химических процессов. Выяснение этих вопросов необходимо как для направленного радиационного моди-

Таблица 1

Некоторые характеристики исследованных полимеров

Показатели	ПЭВП	СЭП-7	СЭБ-3
Количество метильных групп на 1000 атомов углерода по данным ИК-спектров	—	30–34	—
Количество этильных групп на 1000 атомов углерода по данным ИК-спектров	—	—	15–18
Степень кристалличности, определенная по данным ИК-спектров, %	75	58	46
Степень кристалличности, определенная с помощью рентгеноструктурного анализа, %	74	54	43
Плотность, г/см ³	0,960	0,925	0,907

фицирования полиэтилена, которое уже находит большое практическое применение, так и для развития общих представлений радиационной химии полимеров. Для решения поставленной задачи в качестве объектов исследования были взяты полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и сополимеры этилена с 7 мол.% процилена (СЭП-7) и с 3 мол.% α-бутилена (СЭБ-3). Основным методом исследования был метод ИК-спектроскопии.

Ранее нами было показано [1, 2], что введение в цепь полиэтилена небольшого количества метильных и этильных разветвлений путем совместной полимеризации этилена с проциленом или α-бутиленом оказывает существенное влияние на кристаллическую структуру полимера (табл. 1). Особенно сильное влияние оказывают боковые этильные группы: приблизительно 17 этильных групп на 1000 атомов углерода больше понижают кристалличность полиэтилена, чем 32 метильные группы.

Наличие метильных и этильных разветвлений в полиэтиленовой цепи оказывает сильное влияние и на протекание радиационно-химических процессов. Мы показали, что, во-первых, уменьшение степени кристалличности в ряду ПЭВП > СЭП-7 > СЭБ-3 обуславливает наибольший радиационный выход межмолекулярного спшивания $G(x)$ в СЭБ-3 (табл. 2), что свидетельствует о преимущественном образовании поперечных связей в дефектных областях полимера, а во-вторых, более регулярная структура ПЭВП благоприятствует наибольшему образованию в нем при облучении

Таблица 2
Радиационный выход
спшивания

Полимеры	Температура облучения, °C	$G(x)$
ПЭВП	35	0,8
СЭП-7	35	1,0
СЭБ-3	35	2,8

плии [3]. Такое исследование дало нам возможность проследить за протеканием как первичных радиационно-химических процессов (т. е. процессов, идущих при облучении при низких температурах, когда свободные радикалы еще заморожены), так и пострадиационных реакций (т. е. реакций с участием, главным образом, свободных радикалов).

В ИК-спектре облученных при -180° СЭП-7 и СЭБ-3, также как и в ПЭВП (рис. 1), измеренных при тех же температурах без промежуточного разогрева, появляются полосы поглощения, соответствующие *транс*-виниленовым двойным связям (970 см^{-1}), сопряженным диенам (985 см^{-1}) и винильным двойным связям (910 см^{-1}), причем для ПЭВП, где уже в спектре, измеренном до облучения, полоса 910 см^{-1} имеется, ее интенсивность после облучения увеличивается. Появляется также полоса 945 см^{-1} , которая отнесена [4] к аллильным радикалам. Кроме того, в области 1020 и 1080 см^{-1} проявляются полосы, которые наблюдались и ранее в [5, 6] и были отнесены к циклическим структурам. Действительно, в этой области имеется поглощение в спектрах замещенных циклогексанов и циклопентанов [7], но положение полос 1020 и 1080 см^{-1} и соотношение их интенсивностей более всего соответствует спектрам 1,2-дизамещенных циклогексанов. Появление всех перечисленных полос или увеличение их интенсивности в процессе облучения при столь низких температурах свидетельствует о том, что образование соответствующих им групп происходит с весьма низкой энергией активации, т. е. в результате или ионных процессов или при дезактивации возбужденных состояний.

Накопление *транс*-виниленовых двойных связей при низких температурах происходит линейно с дозой в области от 30 до 150 Мрад (рис. 2, а), в то время как при комнатной температуре выше 50 Мрад наблюдается уже снижение скорости их образования. Этот факт свидетельствует о каких-то процессах с участием *транс*-виниленовых двойных связей, идущих при облучении при комнатной температуре. Судя по величине оптической плотности полосы 970 см^{-1} , количество образующихся при облучении *транс*-виниленовых двойных связей в ПЭВП больше, чем в сополимерах, причем в СЭП-7 > СЭБ-3. Надо отметить, что данные, приведенные на рис. 2, а, получены из ИК-спектров, измеренных при низкой температуре, а, как показано в [8, 9], интенсивности полос поглощения при понижении температуры в спектрах аморфных полимеров растут слабее, чем в спектрах кристаллических полимеров.¹ С учетом соответствующих температурных коэффициентов разница в оптической плотности полосы 970 см^{-1} для наиболее отличающихся по степени кристалличности ПЭВП и СЭБ-3 уменьшается, но все-таки остается достаточно заметной (рис. 2, б).

транс-виниленовых двойных связей, сопряженных диенов и более высоких полиенов, а также аллильных и полиенильных свободных радикалов.

Для более глубокого понимания механизма этих радиационно-химических процессов в исследованных полимерах молекулно-структурные изменения, возникающие в них при облучении, изучали при температурах, близких к температуре жидкого азота с помощью специального метода ИК-спектроскопии [3].

Такое исследование дало нам возможность проследить за протеканием как первичных радиационно-химических процессов (т. е. процессов, идущих при облучении при низких температурах, когда свободные радикалы еще заморожены), так и пострадиационных реакций (т. е. реакций с участием, главным образом, свободных радикалов).

В ИК-спектре облученных при -180° СЭП-7 и СЭБ-3, также как и в ПЭВП (рис. 1), измеренных при тех же температурах без промежуточного разогрева, появляются полосы поглощения, соответствующие *транс*-виниленовым двойным связям (970 см^{-1}), сопряженным диенам (985 см^{-1}) и винильным двойным связям (910 см^{-1}), причем для ПЭВП, где уже в спектре, измеренном до облучения, полоса 910 см^{-1} имеется, ее интенсивность после облучения увеличивается. Появляется также полоса 945 см^{-1} , которая отнесена [4] к аллильным радикалам. Кроме того, в области 1020 и 1080 см^{-1} проявляются полосы, которые наблюдались и ранее в [5, 6] и были отнесены к циклическим структурам. Действительно, в этой области имеется поглощение в спектрах замещенных циклогексанов и циклопентанов [7], но положение полос 1020 и 1080 см^{-1} и соотношение их интенсивностей более всего соответствует спектрам 1,2-дизамещенных циклогексанов. Появление всех перечисленных полос или увеличение их интенсивности в процессе облучения при столь низких температурах свидетельствует о том, что образование соответствующих им групп происходит с весьма низкой энергией активации, т. е. в результате или ионных процессов или при дезактивации возбужденных состояний.

Накопление *транс*-виниленовых двойных связей при низких температурах происходит линейно с дозой в области от 30 до 150 Мрад (рис. 2, а), в то время как при комнатной температуре выше 50 Мрад наблюдается уже снижение скорости их образования. Этот факт свидетельствует о каких-то процессах с участием *транс*-виниленовых двойных связей, идущих при облучении при комнатной температуре. Судя по величине оптической плотности полосы 970 см^{-1} , количество образующихся при облучении *транс*-виниленовых двойных связей в ПЭВП больше, чем в сополимерах, причем в СЭП-7 > СЭБ-3. Надо отметить, что данные, приведенные на рис. 2, а, получены из ИК-спектров, измеренных при низкой температуре, а, как показано в [8, 9], интенсивности полос поглощения при понижении температуры в спектрах аморфных полимеров растут слабее, чем в спектрах кристаллических полимеров.¹ С учетом соответствующих температурных коэффициентов разница в оптической плотности полосы 970 см^{-1} для наиболее отличающихся по степени кристалличности ПЭВП и СЭБ-3 уменьшается, но все-таки остается достаточно заметной (рис. 2, б).

Образование винильных групп в облученных при низких температурах полимерах может происходить за счет разрыва главной полимерной цепи у третичных атомов углерода, но такому предположению противоречит тот факт, что в СЭБ-3 образуется больше винильных групп, чем в СЭП-7, хотя третичных углеродных атомов в последнем больше, чем в первом. По-видимому, справедливо предположение, сделанное нами в [1] о том, что образование винильных связей происходит на концах полимерных цепей, где находятся дефектные области полимерного кристалла, путем отрыва H_2 или CH_4 , C_2H_6 . Предположение об отрыве CH_4 от СЭП-7 и C_2H_6 от СЭБ-3

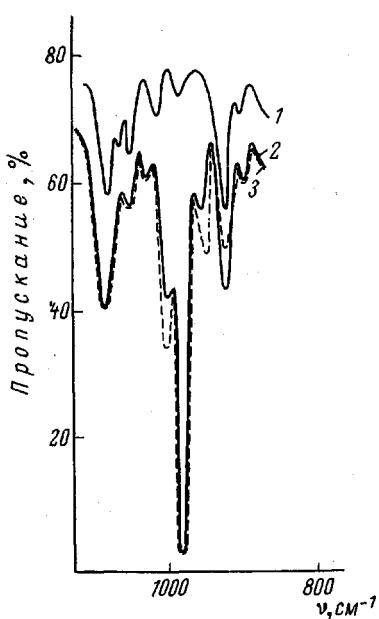


Рис. 1

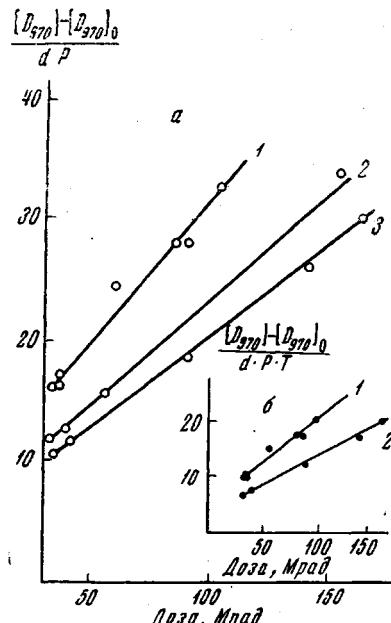


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость изменения оптической плотности полосы 970 см^{-1} от дозы облучения при -180° в спектрах, измеренных при -180° ПЭВП (1), СЭП-7 (2), СЭБ-3 (3). ($D_{970,0}$) — оптическая плотность полосы 970 см^{-1} в спектрах необлученных пленок, d — толщина пленок, P — плотность полимеров

а — без учета и б — с учетом температурного коэффициента изменения D_{970}

подтверждается уменьшением разветвленности цепей сополимеров, фиксируемым по уменьшению в их спектрах соответствующих метильным и этильным группам полос 1156 и 770 см^{-1} . Кроме того, винильные группы могут образовываться при облучении СЭБ-3 путем отрыва H_2 от этильных разветвлений, которые также находятся в дефектных областях этого полимера. Последнее предположение согласуется с более быстрым ростом винильных двойных связей в СЭБ-3 по сравнению с СЭП-7 (рис. 3).

Таким образом, мы обнаружили, что ненасыщенность *транс*-виниленового типа при облучении исследованных полимеров образуется больше в ПЭВП, а ненасыщенность винильного типа наоборот в СЭБ-3. Механизм образования *транс*-виниленовых групп такой же, как и винильных групп — молекулярное отщепление водорода или низкомолекулярных веществ от возбужденного звена молекулы или же при нейтрализации молекулярных ионов. Но возникает вопрос, чем обусловлен тот факт, что виниленовые группы образуются в большем количестве в ПЭВП, а винильные, наоборот, в СЭБ-3. Этот экспериментальный факт можно объяснить, исходя из пред-

положения, что происходит миграция энергии электронного возбуждения или заряда по цепи и захват его в дефектных областях полимера. Поскольку такими дефектными областями в полимерах являются разветвления и концы полимерных цепей, преимущественно в этих захватывающих центрах и разыгрываются радиационно-химические процессы в сополимерах.

В пользу представления о миграции заряда к дефектным областям свидетельствует также очень эффективное исчезновение при облучении при низкой температуре примесных карбонильных групп сложноэфирного типа, имеющихся в сополимерах в очень малых концентрациях $(1,2-0,8) \cdot 10^{-5}$ моль/г, которым соответствует в спектрах полоса 1745 см^{-1} [10]. Радиационный выход исчезновения этих групп равен нескольким тысячам.

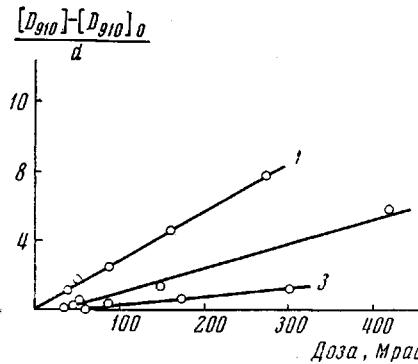


Рис. 3

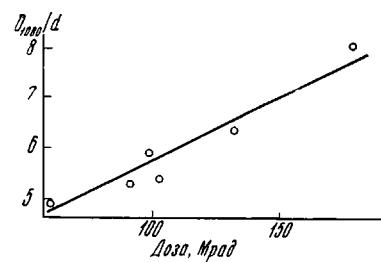


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость изменения оптической плотности полосы 910 см^{-1} от дозы облучения при -180° в спектрах, СЭБ-3 (1), СЭП-7 (2), ПЭВП (3), измеренных при -180° ; (D_{910}) — оптическая плотность полосы 910 см^{-1} в спектрах необлученных пленок

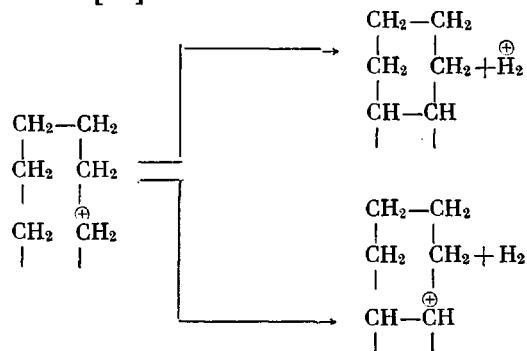
Рис. 4. Зависимость оптической плотности полосы 1080 см^{-1} от дозы облучения при -180° в спектрах ПЭВП, измеренных при -180°

Такой высокий выход нельзя объяснить прямым действием излучения на сложноэфирные группировки. Следовательно, необходимо предположить возможность миграции заряда по полимерной матрице. Сложноэфирные группы могут взаимодействовать с электронами по механизму диссоциативного захвата, ибо они обладают большим сродством к электрону, и распадаться с образованием CO_2 .

По количеству образующихся при облучении при низких температурах сопряженных диенов исследованные полимеры располагаются в такой же ряд, как и в случае облучения при комнатной температуре, $\text{ПЭВП} > \text{СЭП-7} > \text{СЭБ-3}$, о чем свидетельствует интенсивность полосы 985 см^{-1} в их ИК-спектрах. Эти данные о снижении радиационных выходов диенов в сополимерах по сравнению с ПЭВП подтверждают предположение, сделанное в [11], об образовании диенов преимущественно в кристаллических областях полимера при благоприятной для отрыва водорода *транс-транс*-конфигурации цепей.

Фиксируемые нами по полосам 1020 и 1080 см^{-1} циклические структуры являются, по-видимому, результатом внутримолекулярного спшивания. Сильное увеличение интенсивности этих полос с увеличением дозы наблюдали в ПЭВП (рис. 4). Полоса 1020 см^{-1} малоинтенсивна и только при дозах выше 200 Мрад становится четко выраженной. Поэтому для графического изображения количества внутримолекулярных спшивок от дозы мы пользовались полосой 1080 см^{-1} . Но она частично перекрываеться другой интенсивной полосой 1087 см^{-1} , которая отнесена [12] к скелетным колебаниям в аморфной части и имеется в спектре необлученного полиэтилена и сополимеров. Поэтому при малых дозах при сравнительно ма-

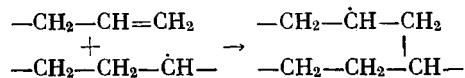
лом количестве внутримолекулярных спивок обнаружение полосы 1080 см^{-1} затруднено. В СЭБ-3 в исследуемой области доз в спектрах не наблюдали поглощения при 1080 см^{-1} , однако слабая полоса 1020 см^{-1} , которая появляется в спектрах при облучении большими дозами, выше 400 Mrad , свидетельствует о том, что циклические структуры все-таки образуются в этом сополимере, но в очень незначительном количестве. По приблизительным оценкам, сделанным нами по полосе 1080 см^{-1} , радиационный выход внутримолекулярных спивок составляет 0,40 и 0,26 для ПЭВП и СЭП-7 соответственно. Поскольку внутримолекулярное спшивание, приводящее к циклическим структурам, происходит уже при облучении полимеров при низких температурах, т. е. в результате первичных радиационно-химических процессов, более вероятно предположить его осуществление по ион-молекулярному механизму. Этот процесс можно представить, используя схему Вайса [13]



При разогреве облученных при низкой температуре полимеров до комнатной температуры интенсивность полос 1020 и 1080 см^{-1} не изменяется, следовательно, образование спивок при рекомбинации свободных радикалов не дает вклада в поглощение в этой области. В [5] к циклическим структурам отнесены также полосы 985 и 945 см^{-1} , возникающие в облученном полиэтилене, но интенсивность этих полос весьма заметно меняется при разогреве облученных полимеров и поэтому их нельзя отнести к тем же структурам, для которых характерны полосы 1020 и 1080 см^{-1} , к тому же характеристичность полосы 985 см^{-1} для сопряженных диенов и полосы 945 см^{-1} для аллильных радикалов подробно рассмотрены в [4].

Свободно-радикальные процессы, т. е. процессы, происходящие при разогреве облученных при низкой температуре полимеров, оказывают сильное влияние на природу и характер ненасыщенности разного типа. Постепенный разогрев облученных ПЭВП и сополимеров до комнатной температуры ведет к значительному уменьшению количества концевых винильных двойных связей (рис. 5). Следует заметить, что вопрос о механизме исчезновения концевой ненасыщенности до сегодняшнего дня является нерешенным, несмотря на то, что он с первых же дней появления радиационной химии полимеров привлекал внимание всех исследователей. В [14] предполагают, что двойные связи возбуждаются излучением и дают бирадикалы, которые затем реагируют с соседними цепями с образованием межмолекулярных связей. А в [15, 16] считают, что они гибнут при цепных реакциях с мигрирующими свободными радикалами с образованием концевых спивок. Некоторые авторы наиболее вероятным механизмом исчезновения концевой ненасыщенности считают ионно-молекулярную димеризацию [17], образование циклических структур [5, 6], гидрирование атомами водорода [18]. Полученные нами результаты дают возможность решить этот вопрос. Наблюданное пост-радиационное уменьшение количества винильных двойных связей, особенно сильное выше области температур стеклования, когда размораживается движение отдельных сегментов полимерных цепей и увеличивается вероятность встречи полимер-

ных радикалов с концевыми двойными связями, подтверждает, что эти ненасыщенные группы гибнут при цепных реакциях со свободными радикалами с образованием межмолекулярных связей



Транс-виниленовые двойные связи в пост-радиационных процессах могут как исчезать, так и образовываться, ибо интенсивность соответствующей им полосы 970 см^{-1} при разогреве исследуемых образцов до комнатной температуры незначительно уменьшается (на 5–14%), а при

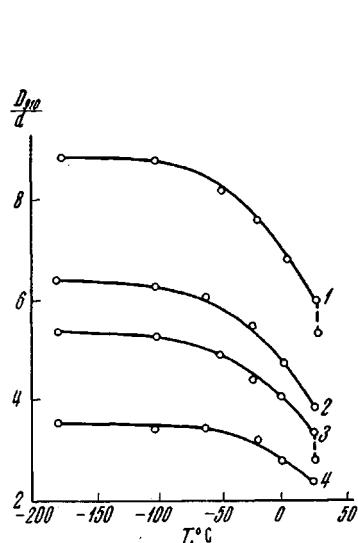


Рис. 5

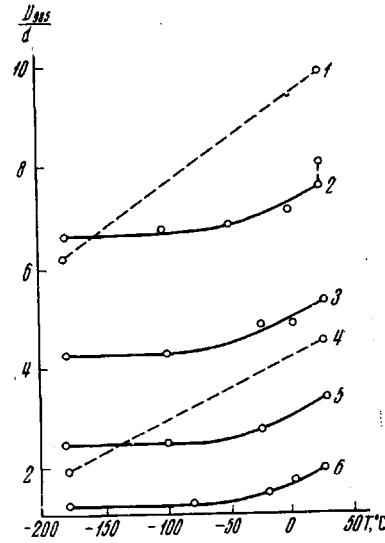


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость изменения оптической плотности полосы 910 см^{-1} в спектрах облученных полимеров при -180° от температуры разогрева. ПЭВП — 132 (1) и 98 Мрад (2); СЭБ-3 — 162 и 90 Мрад (4). Пунктир — изменение D_{910} при хранении облученных образцов в вакууме при 25° в течение 12 час.

Рис. 6. Зависимость изменения оптической плотности полосы 985 см^{-1} в спектрах облученных полимеров при -180° от температуры разогрева. ПЭВП — 174 (1); 312 (2) и 132 Мрад (3); СЭБ-3 — 108 (4), 168 (5) и 90 Мрад (6). Пунктир — изменение D_{985} в спектрах облученных полимеров при быстром разогреве

последующем разогреве до 50° несколько увеличивается. Очевидно, конкурирующие процессы образования и исчезновения этих связей протекают одновременно, и наблюдаемое нами изменение интенсивности полосы 970 см^{-1} в спектрах указывает на преимущественное протекание одного из этих процессов при данных условиях эксперимента. По полученным нами данным указать на участие этих двойных связей в пост-радиационном сшивании невозможно, но можно предположить, что они меньше тратятся на образование сшивок, поскольку их уменьшение в меньшей степени выражено для СЭБ-3. Образование *транс*-виниленовых групп в пост-радиационных процессах можно объяснить встречей двух радикальных центров в цепи полимера.

Количество сопряженных двойных связей при разогреве облученных при низкой температуре полимеров до комнатной температуры значительно увеличивается (рис. 6). Это указывает на то, что механизм их образования в первичных радиационно-химических процессах и в пост-радиационных реакциях имеет различную природу. Необходимо напомнить,

что в литературе имеются прямо противоположные точки зрения о механизме образования сопряженных диенов. В [11, 19] утверждают, что диены являются первичными продуктами радиолиза и для их образования не требуется первоначальное присутствие одиночных двойных связей; в [4, 20], наоборот, большее значение в образовании сопряженных диенов приписывают миграционному механизму. Наши результаты показывают, что сопряженные диены образуются как в первичных радиационно-химических процессах в результате молекулярного отщепления водорода от соседних метиленовых групп при их *транс*-*транс*-конфигурации, так и в пост-радиационных реакциях путем миграции свободного радикального центра по цепи к двойным связям. Пост-радиационное образование диенов может протекать по схеме виниленовые группы → аллильные радикалы → диены. Протекание этого процесса зависит от скорости разогрева облученных полимеров. Значительное увеличение количества сопряженных диенов наблюдали в случае быстрого разогрева сразу до комнатной температуры. По-видимому, быстрый разогрев затрудняет израсходование свободных радикалов в каких-либо других процессах (в основном в процессе межмолекулярного сшивания) и обуславливает преимущественно их гибель при встрече в процессе миграции по цепи.

Пост-радиационные процессы с участием свободных радикалов в облученных полимерах продолжают протекать и при их хранении при комнатной температуре в вакууме. Об этом свидетельствует уменьшение количества винильных групп, а также некоторое увеличение количества сопряженных диенов. Кроме того, при хранении в вакууме в спектре ПЭВП наблюдало увеличение интенсивности полосы 945 см^{-1} , что еще раз подтверждает ее принадлежность к аллильным радикалам, так как их образование по термической реакции показано методами ЭПР [21] и электронных спектров [22]. Однако в отличие от метода ЭПР, где выделение сигнала, соответствующего аллильным радикалам, часто затруднено, особенно при высоких дозах, при которых проводилась работа, методом ИК-спектроскопии, так же как и электронных спектров, можно показать, что аллильные радикалы образуются уже при облучении полимеров при низкой температуре, но их количество увеличивается в результате пост-радиационного процесса миграции радикального центра к двойным связям.

Мы рассчитали радиационный выход *транс*-виниленовых двойных связей и сопряженных диенов для ПЭВП, облученного при комнатной и при низкой температуре (табл. 3), причем радиационный выход этих групп в образце, облученном при -180° , рассчитан по интенсивности соответствующих полос в спектре после разогрева образца до комнатной температуры *.

Больший радиационный выход виниленовых групп в ПЭВП, облученном при низкой температуре, указывает на более эффективное пост-радиационное израсходование этих групп при облучении образца при комнатной температуре. Наоборот, больший выход диенов в ПЭВП, облученном при 25° , свидетельствует о том, что вклад пост-радиационных реакций в образование диенов больше в полимере при его облучении при комнатной температуре.

Как было показано нами, радиационный выход поперечных связей тем больше, чем меньше степень кристалличности полимера, однако полной корреляции этих величин не наблюдается. Так, например, при переходе от

Таблица 3
Радиационный выход
транс-виниленовых двойных
связей и сопряженных диенов
в ПЭВП

Темпера- тура об- лучения, $^\circ\text{C}$	G (ГВ)	G (диены)
-180	1,50	0,074
25	1,07	0,086

* Коэффициенты экстинкции соответствующих им полос были взяты из литературных данных [11].

ПЭВП к СЭП-7 кристалличность полимера падает от 75 до 58%, а радиационный выход попаречных связей увеличивается незначительно. Однако снижение кристалличности еще на 10% в СЭБ-3 ведет к увеличению $G(x)$ более чем в два раза. Наоборот, большей склонностью к образованию внутримолекулярных сшивок обладает ПЭВП, а СЭБ-3, который является наиболее эффективно спивающимся межмолекулярно среди исследуемых нами полимеров, обладает только незначительной склонностью к внутримолекулярному спиванию и к тому же только при больших дозах. Различное соотношение внутри- и межмолекулярных сшивок в исследованных полимерах объясняется не только изменением химической структуры полимерной цепи, но также и надмолекулярной структурой этих полимеров. Этот вопрос заслуживает специального подробного рассмотрения, поскольку, во-первых, имеется очень незначительное количество работ, в которых показано влияние надмолекулярной структуры на протекание радиационно-химических процессов в полимерах, а во-вторых, выяснение этого вопроса может открыть новую возможность направленного действия облучения на полимеры.

ПЭВП состоит из молекул с регулярным химическим строением, и по современным представлениям в ламеллярных кристаллитах сегменты его макромолекул могут уложиться также регулярно. Наличие хотя бы незначительной нерегулярности в цепи, например беспорядочно распределенных по длине цепи разветвлений — метильных и этильных, будет затруднять многократное прохождение одной и той же цепи через ламеллярный кристаллит и приводить к тому, что в отдельных местах, в основном в местах складок этого кристаллита, будут образовываться большие нерегулярные петли. Особенно эффективными в нарушении структуры ламеллярных кристаллитов будут боковые этильные группы, поскольку известно [23], что все этильные разветвления расположены в аморфных областях полимера в отличие от метильных, которые могут находиться и в кристаллической решетке. Наличие таких структурных нерегулярностей в цепи должно приводить к уменьшению размеров кристаллитов. Действительно, это подтверждается данными рентгеноструктурного исследования. Размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном к осям молекулярных цепей L_{200} , составляют 224, 164, 109 Å для ПЭВП, СЭП-7 и СЭБ-3 соответственно.

Мы обнаружили, что облучение полиэтилена и его сополимеров в исследуемой области доз не влияет на их кристаллическую структуру, ибо интенсивность полосы 1894 cm^{-1} в ИК-спектрах, которая рекомендована в [24] для оценки степени кристалличности, не меняется в процессе облучения при низких температурах, а также при последующем разогреве до комнатной температуры. Этот факт свидетельствует о том, что в основном радиационное спивание в исследованных полимерах происходит на поверхности ламелей в местах складок и изгибов цепей, не затрагивая их высокоупорядоченную часть. Такое предположение впервые было высказано в работе Келлера, Чарлзби и других [25] при изучении радиационного спивания монокристаллов полиэтилена.

В результате внутримолекулярного спивания мы наблюдали по спектрам образование 1,2-дизамещенных циклогексановых колец. К тому же мы наблюдали, что такие кольца образуются более эффективно в ПЭВП при облучении при низких температурах, что размораживание движения цепей не вносит свой вклад в процесс их образования. Этот экспериментальный факт также свидетельствует о том, что протекание процесса внутримолекулярного спивания связано не с подвижностью полимерных цепей, а именно с особенностями надмолекулярной структуры полимеров и дает нам возможность утверждать, что такие циклические структуры в ламеллярных кристаллитах образуются на складчатой поверхности внутри одного сгиба цепи. Следовательно, такому образованию будет способствовать регулярно построенная поверхность. Если каким-нибудь образом будет

нарушена регулярность ламеллярной поверхности, тогда образование циклических структур будет затруднено, т. е. нерегулярность поверхности будет подавлять протекание внутримолекулярного сшивания. Большая склонность ПЭВП к образованию циклических структур указывает на то, что поверхности ламеллярных кристаллитов в этом полимере более регулярно построены, чем в сополимерах. Если нерегулярная поверхность подавляет образование внутримолекулярных сшивок, такая структура будет способствовать более эффективному межмолекулярному сшиванию, так как разветвления, торчащие в межламеллярных полостях, будут увеличивать контакт между ламеллярными кристаллитами. Такое положение будет наблюдаться в сополимерах, особенно в СЭБ-3.

Таким образом, рассмотрение надмолекулярной структуры исследованных полимеров дает нам возможность объяснить наблюдавшийся факт различной склонности этих полимеров к внутри- и межмолекулярному сшиванию.

От особенностей надмолекулярной структуры зависит не только радиационное сшивание полимеров, но и образование в них двойных связей различного типа. Тот факт, что *транс*-виниленовые двойные связи, сопряженные диены и более высокие полиены, а также аллильные и полиенильные свободные радикалы образуются в меньшем количестве в СЭБ-3, по сравнению с ПЭВП, свидетельствует в пользу их образования внутри регулярно построенной части кристаллита.

Выражаем глубокую благодарность Ю. А. Зубову и Б. И. Звереву за проведение рентгеноструктурного анализа исследованных образцов.

Выводы

1. Установлены молекулярно-структурные изменения, происходящие в полимерах и сополимерах этилена в результате первичных радиационно-химических процессов, и выяснена роль структуры полимерной цепи на их протекание.

2. При изучении пост-радиационных процессов обнаружено, что винильные двойные связи гибнут при цепных реакциях со свободными радикалами с образованием межмолекулярных связей.

3. Показано, что сопряженные диены образуются как в первичных радиационно-химических процессах, так и в пост-радиационных реакциях путем миграции свободного радикального центра по цепи полимера.

4. Установлено, что внутримолекулярные сшивки, приводящие к циклическим структурам, образуются в первичных радиационно-химических процессах и что пост-радиационные реакции не вносят своего вклада в процесс их образования. На основании этого предположено протекание внутримолекулярного сшивания по ионному механизму.

5. Показано, что большей склонностью к образованию внутримолекулярных связей обладает полиэтилен высокой плотности. Эффективному внутримолекулярному сшиванию способствует более регулярная структура поверхности складчатого кристалла этого полимера.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
29 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Г. Джибашвили, З. С. Егорова, С. С. Лещенко, Н. А. Словохотова, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 2, 172, 1968.
- Г. Г. Джибашвили, Н. А. Словохотова, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 5, 434, 1968.
- Ф. Ф. Сухов, З. Ф. Ильинцева, Н. А. Словохотова, Д. М. Марголин, В. Д. Терехов, Химия высоких энергий, 1, 58, 1967.
- Н. А. Словохотова, А. Т. Коринский, В. А. Каргин, Н. А. Бубен, З. Ф. Ильинцева, Высокомолек. соед., 5, 575, 1963.

5. M. C. Sears, J. Polymer Sci., A2, 2455, 1964.
 6. M. N. Todd, Nucl. Sci., Abstr., 15, 563, 1961.
 7. E. K. Plyler, R. Stair, C. Y. Humphreys, J. Res. Natl. Bur. Standards, 38, 211, 1947.
 8. Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Д. М. Марголин, Ж. прикл. спектроскопии, 6, 388, 1967.
 9. Ф. Ф. Сухов, З. Ф. Ильичева, Н. А. Словохотова, Высокомолек. соед., B9, 851, 1967.
 10. F. M. Rugg, J. J. Smith, R. C. Bacson, J. Polymer Sci., 13, 535, 1954.
 11. M. B. Fallgatter, M. Dole, J. Phys. Chem., 68, 1988, 1964.
 12. Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 242.
 13. J. Weiss, J. Polymer Sci., 29, 425, 1958.
 14. M. Dole, D. C. Milner, T. F. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1580, 1958.
 15. B. J. Lyons, J. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 8, 672, 1967.
 16. M. A. Crook, B. J. Lyons, Trans. Faraday Soc., 59, 2334, 1963.
 17. M. Dole, M. B. Fallgatter, K. Katsuura, J. Phys. Chem., 70, 62, 1966.
 18. T. Okada, J. Mandelkern, Preprints Scientific Papers, Symposium, Tokyo, 1966.
 19. D. M. Bodily, M. Dole, J. Chem. Phys., 45, 1428, 1966.
 20. A. Charlesby, C. S. Crace, F. B. Pilkington, Proc. Roy. Soc., A268, 205, 1962.
 21. A. Charlesby, D. Libby, M. G. Ormerod, Proc. Roy. Soc., A262, 207, 1961.
 22. D. M. Bodily, M. Dole, J. Chem. Phys., 44, 2821, 1966.
 23. M. Shida, H. K. Ficker, I. C. Stone, J. Polymer Sci., B4, 347, 1966.
 24. E. Cernia, C. Mancini, G. Montaudo, J. Polymer Sci., B1, 371, 1963.
 25. T. Kawai, A. Keller, A. Charlesby, M. G. Ormerod, Philos. Mag., 12, 657, 1965.
-

**A STUDY OF THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL
AND SUPERMOLECULAR STRUCTURE ON RADIATION CHEMICAL
PROCESSES IN SEVERAL POLYOLEFINES**

*G. G. Dzhibgashvili, N. A. Slovoxhotova, S. S. Leschenko,
V. L. Karpov*

Summary

Low temperature radiolysis of high density polyethylene (HDPE) and copolymers of ethylene with 7 mol% of propylene and with 3 mol% α -butylene was studied by IR-spectroscopy. It was shown that molecular structural changes take place in these polymers due to primary radiation chemical processes. The structure of the polymer chain has an influence on these processes. Vinyl double bonds decay intermolecular bonds during post-radiation chain reactions with free radicals. It was shown that conjugated dienes are formed both during primary radiation chemical processes as well as during post-radiation reactions due to the migration of the free radical center along the chain. It was established that intramolecular cross-links, which bring about the formation of cyclic structures, are produced during primary radiation chemical processes. Post-radiation reactions do not play a role in their formation. On this basis it was suggested that intramolecular cross-linking occurs by a ionic mechanism. It was shown that HDPE greatly tends to form intramolecular bonds. More regular surface structure of polymer chain-folded crystals are promote effective intramolecular cross-linking.