

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 5

УДК 541(15+64) : 547(313+538.141)

ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СОПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА СО СТИРОЛОМ

*A. П. Малычева, С. С. Лещенко, Л. И. Исаков,
В. Л. Карпов*

Исследованы структура, свойства и радиационно-химические превращения в статистических сополимерах этилена со стиролом (СЭС) с содержанием стирола 1–85 мол.%, необлученных и облученных в диапазоне доз 1–1000 Мрад при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Показано, что присутствие звеньев стирола в СЭС замедляет все радиационно-химические процессы по сравнению с ПЭ, облученным в тех же условиях. Высказано предположение, что радиационная стойкость СЭС с содержанием стирола до 10 мол.% возрастает в процессе облучения вследствие образования в них структур с высокой степенью сопряжения, которые способны более эффективно рассеивать поглощенную энергию, чем в случае одних фенильных колец. Наиболее перспективным в ряду СЭС является сополимер с содержанием стирола 5 мол.%, обладающий близкими физико-механическими свойствами к ПЭ, радиационная стойкость которого повышается в процессе эксплуатации в поле ионизирующего излучения.

Для решения комплекса задач, связанных с радиационно-химическим модифицированием ПЭ, большое значение имеет создание композиций с добавками антирадов, повышающих его радиационную стойкость, т. е. снижающих выходы радиационно-химических процессов, которые приводят к изменению структуры ПЭ и к ухудшению его физико-механических свойств.

Введение антирада прямо в цепь основного компонента путем сополимеризации предотвращает многие недостатки, которыми обладают композиции на основе ПЭ с низкомолекулярными добавками (неравномерность распределения, выпотевание добавки); кроме того, возрастает эффективность передачи поглощенной энергии к защитным звеньям.

В работе изучены особенности радиационно-химических процессов, протекающих при радиолизе статистических сополимеров этилена со стиролом (СЭС) [1], которые можно рассматривать как модельные соединения для исследования внутреннего антирадного действия ароматических групп в цепи ПЭ.

ПЭ низкой плотности, СЭС были предварительно очищены по методике [2]. Образцы в виде пленок разной толщины готовили прессованием из расплава. Распределение звеньев этилена и стирола в цепи сополимеров исследовали методом ИК-спектроскопии в области частот 700–800 [3] и 500–600 см⁻¹ [4, 5], характеризующих соответственно поглощение в этиленовой и стирольной частях СЭС.

Образцы для ЭПР-исследований помещали в кварцевые ампулы или в ампулы из стекла марки СК-4Б и вакуумировали до 10⁻³ тор. После облучения кварцевые ампулы отжигали. Разогрев образцов от 77 до 350° К проводили в токе азота вне резонатора радиоспектрометра.

В качестве парамагнитного зонда использовали иминоксильный радикал [6], который из раствора в *n*-ксилоле при 40–50° вводили в полимер. Спектры ЭПР регистрировали при 77° К на радиоспектрометре РА-100.

Методом ИК-, УФ-спектроскопии изучали процессы накопления и гибели двойных связей разного типа в исследованных полимерах. Образцы облучали в специаль-

ных кюветах в вакууме [7, 8], в которых затем проводили спектроскопические измерения. Разогрев образцов от 77 до 300° К проводили газообразным азотом непосредственно в кювете. Спектры поглощения в ИК-области регистрировали на спектрофотометре UR-10, в УФ-области на спектрофотометре фирмы «Shimadzu» при 77° К. Облучение образцов проводили на ускорителе ЭГ-2,5 и на источнике Co^{60} с мощностью дозы 5 Mrad/час при 77 и 300° К.

Исследование распределения звеньев этилена и стирола в цепи полимеров показало, что в СЭС с содержанием стирола до 10 мол. % стирольное звено окружено в основном метиленовыми звеньями. Увеличение концентрации стирола приводит к появлению последовательностей из нескольких звеньев, чередующихся с этиленовыми последовательностями.

Введение стирольных звеньев в этиленовую цепь значительно изменяет свойства, присущие ПЭ, как это видно из табл. 1.

Таблица 1
Некоторые характеристики исследованных полимеров

| Образец | Характеристика | | | |
|-----------|----------------------------|-----------------------------------|--|----------------------------|
| | содержание стирола, мол. % | плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ | $D_{\text{вращ}}^* \cdot 10^{-10}$, сек^{-1} | степень кристалличности, % |
| ПЭ | 0 | 0,920 | 1,8 | 51 |
| ПС-Б ** | 100 | 1,050 | — | — |
| ПС-20 *** | 5 | 0,940 | — | — |
| СЭС-1 | 1 | 0,930 | 1,8 | 39 |
| СЭС-5 | 5 | 0,934 | 2,4 | 19 |
| СЭС-10 | 10 | 0,948 | 3,2 | 10 |
| СЭС-35 | 35 | 0,976 | 9,0 | — |
| СЭС-85 | 85 | 0,994 | — | — |

* $D_{\text{вращ}}$ — коэффициент вращательной диффузии парамагнитного зонда.

** Полистирол блочный.

*** Смесь ПЭ с 20 вес. ч. ПС.

Таблица 2
Некоторые радиационно-химические характеристики облученных при комнатной температуре полимеров

| Образец | G_{H_2} | $G_{\text{сш}}$ | $G_{\text{т.в}}$ | Образец | G_{H_2} | $G_{\text{сш}}$ | $G_{\text{т.в}}$ |
|---------|------------------|-----------------|------------------|---------|------------------|-----------------|------------------|
| ПЭ | 2,70 | 1,50 | 0,60 | СЭС-10 | 0,25 | 0,30 | 0,15 |
| ПС-20 | 1,80 | 1,00 | 0,40 | СЭС-35 | 0,15 | 0,10 | 0,07 |
| СЭС-1 | 1,70 | 1,20 | 0,30 | СЭС-85 | 0,03 | 0,03 | 0,00 |
| СЭС-5 | 0,30 | 0,60 | 0,17 | ПС-Б | 0,02 | 0,02 | — |

Изучение радиолиза при комнатной температуре показало, что введение стирольных звеньев в этиленовую цепь снижает выходы всех радиационно-химических процессов по сравнению с ПЭ, облученным теми же дозами. Данные по радиационно-химическим выходам газовыделения G_{H_2} , сшивания $G_{\text{сш}}$, образования транс-винилевых двойных связей $G_{\text{т.в}}$ представлены в табл. 2.

Интересно отметить, что выходы радиационно-химических процессов в сополимере с 5 мол. % стирола — СЭС-5 значительно меньше, чем для смеси ПС-20 с тем же содержанием стирола. Это обусловлено, вероятно, эффективной внутримолекулярной передачей энергии от этиленовых звеньев к стирольным.

Изменения, наблюдаемые при действии излучения на полимеры при комнатной температуре, являются результатом суммарных эффектов первичных и пост-радиационных процессов, поэтому получить представление о механизме и последовательности некоторых стадий радиолиза при этом невозможно. Для получения более ясной картины о тех или иных молекулярных превращениях исследование облученных полимеров проводили при низких температурах.

В облученных ПЭ и СЭС происходит накопление и гибель двойных связей разного типа. Характер этих изменений существенно зависит как от дозы облучения, так и от содержания стирола в сополимерах.

Накопление *транс*-виниленовых двойных связей в ПЭ происходит с постоянным выходом в интервале доз 0—150 $Mrad$, тогда как в СЭС-5 не наблюдается образования этих связей в области доз 60—150 $Mrad$ (табл. 3, рис. 1, а).

Таблица 3

Выходы радикалов G_R и *транс*-виниленовых двойных связей
в образцах СЭС для разных доз облучения

| Содержание стирола в СЭС, мол. % | G_R | | $G_{T,B}$ | | Содержание стирола в СЭС, мол. % | G_R | | $G_{T,B}$ | |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|----------------------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| | 10—60 $Mrad$ | 60—150 $Mrad$ | 10—60 $Mrad$ | 60—150 $Mrad$ | | 10—60 $Mrad$ | 60—150 $Mrad$ | 10—60 $Mrad$ | 60—150 $Mrad$ |
| ПЭ | 2,45 | 2,45 | 1,18 | 1,18 | 10 | 1,80 | 0,75 | 0,36 | 0 |
| 1 | 2,20 | 2,20 | — | — | 35 | 0,48 | 0,48 | 0,10 | 0,10 |
| 5 | 1,80 | 0,40 | 0,33 | 0 | 85 | 0,22 | 0,22 | — | — |

Выход *транс*-виниленовых связей в ПЭ в несколько раз больше, чем в сополимерах, облученных той же дозой. Это обусловлено, по-видимому, уменьшением длины этиленовой последовательности, где происходит образование этих связей, и она оказывается защищенной стирольными звеньями.

В ПЭ происходит накопление винильных концевых связей (полоса 910 cm^{-1}) в интервале доз от 0 до 150 $Mrad$, тогда как имеющиеся в исходных сополимерах винильные двойные связи расходуются при облучении до доз 50—60 $Mrad$ (рис. 2, б). Дальнейшее облучение не изменяет их концентрации. Винилиденовая ненасыщенность (полоса 895 cm^{-1}) в процессе облучения расходуется во всех исследованных полимерах до доз 40—60 $Mrad$, затем ее концентрация остается постоянной (рис. 2, в). Наблюдаемые изменения концентрации винильных и винилиденовых двойных связей в процессе облучения полимеров при низких температурах происходят, вероятно, за счет миграции электронного возбуждения к дефектным областям полимерных цепей, которыми являются концы цепей [9].

Известно [10], что при разогреве облученных полиолефинов имеющиеся двойные связи разного типа участвуют в пост-радиационных процессах.

Оказалось, что в СЭС-5 и СЭС-10 концентрация *транс*-виниленовых двойных связей (полоса 970 cm^{-1}) не изменяется в интервале температур -170 — $+25^\circ$, тогда как в ПЭ происходит уменьшение их концентрации в интервале температур -40 — $+25^\circ$ (рис. 2, а), когда движение сегментов полимерных цепей становится заметным, что способствует протеканию реакций свободных радикалов с *транс*-виниленовыми двойными связями. Эти связи не участвуют в пост-радиационных процессах как в СЭС-5, так и в СЭС-10, что обусловлено, вероятно, стерическими затруднениями, которые создают стирольные группы.

Винильная и винилиденовая ненасыщенности расходуются при разогревании облученных полимеров (рис. 2, б, в). Уменьшение концентрации этих связей начинается в области температур стеклования полимеров. Эти виды ненасыщенности могут участвовать в пост-радиационном сшивании.

Из данных по изучению поведения двойных связей разного типа в облученных сополимерах можно предположить, что: 1) винильная и винилиденовые ненасыщенности являются наиболее реакционноспособными

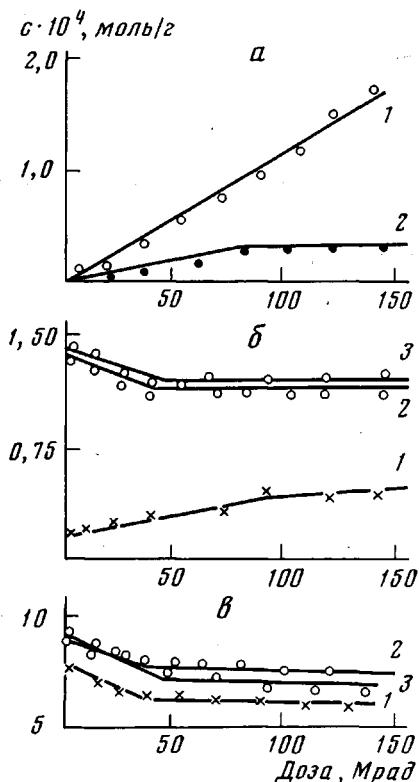


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость концентрации транс-винилиденовых (а), винильных (б) и винилиденовых (в) связей (в) в ПЭ (1), СЭС-5 (2), СЭС-10 (3) от дозы облучения

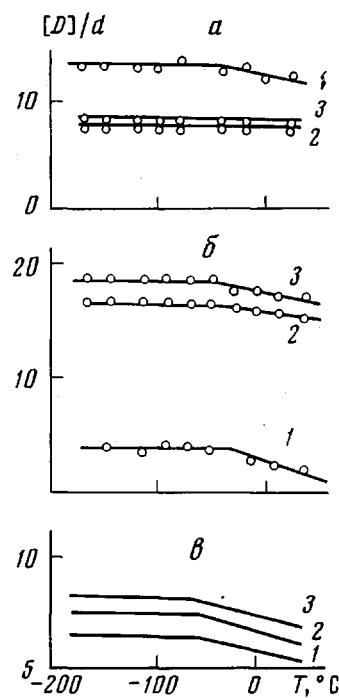


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость изменения оптической плотности полос поглощения 970 (а), 910 (б) и 895 см⁻¹ (в) в спектрах полимеров, облученных при -170°C от температуры разогревания ПЭ (1), СЭС-5 (2), СЭС-10 (3) при дозе облучения 50 (1) и 100 Mрад (2, 3) (d - толщина пленки, см)

как при низкотемпературном радиолизе, так и в пост-радиационных реакциях; 2) процессы накопления и гибели всех видов двойных связей в СЭС происходят с меньшими скоростями при одних и тех же условиях, чем в ПЭ.

Известно [11, 12], что радиолиз полиолефинов приводит к образованию в них структур, содержащих сопряженные двойные связи.

Анализ электронных спектров СЭС позволил предположить, какие сопряженные структуры образуются в них в процессе облучения при низких температурах. В ПЭ и СЭС с содержанием стирола до 10 мол. % происходит накопление диенов в этиленовой части сополимеров (поглощение 240–250 нм, рис. 3), причем концентрация их уменьшается по мере увеличения содержания стирольных звеньев.

В спектрах СЭС с содержанием стирола 5 мол. % и выше с увеличением дозы облучения растут интенсивности полос поглощения 270—290 и 300—325 нм (рис. 3). Исходя из литературных данных [13], в которых рассмотрены электронные спектры низкомолекулярных фенилполиенов с разной степенью сопряжения, нам кажется возможным предположить, что наблюдаемые полосы поглощения обусловлены образованием в СЭС структур, содержащих двойные связи, сопряженные с фенильными кольцами

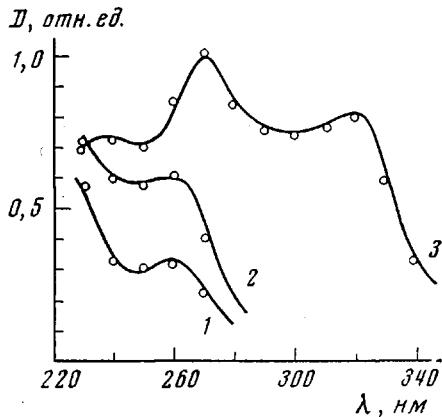


Рис. 3

Рис. 3. Дифференциальный электронный спектр образца СЭС-5, облученного дозами 7 (1); 30 (2) и 70 Mrad (3) при -196°C

Рис. 4. Зависимость изменения оптической плотности образцов СЭС в области 325 нм от содержания стирола

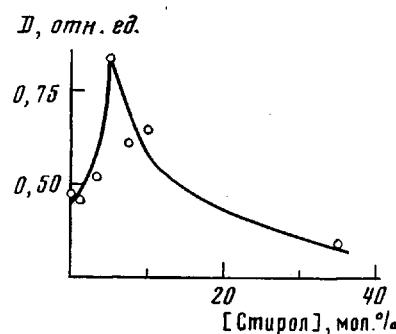


Рис. 4

стирольных звеньев. Длина цепи сопряжения в них, вероятно, изменяется от 1 до 3. Образование структур с разной степенью сопряжения зависит, по-видимому, как от состава полимера, так и от дозы облучения.

На рис. 4 приведена зависимость изменения поглощения в области 325 нм от содержания стирола в СЭС. Максимум на кривой отвечает составу 5 мол. % стирола. Этот факт можно объяснить, если предположить, что в этом сополимере образуется больше, чем в других, структур с высокой степенью сопряжения.

Радиационно-химические превращения полимеров в значительной степени обусловлены пост-радиационными реакциями свободных радикалов. Поэтому исследование природы возникающих в облученных полимерах парамагнитных центров, оценка их концентраций и термоустойчивости необходимы прежде всего для выяснения механизма радиационно-химических процессов в полимерах.

Действие γ -излучения на СЭС вызывает образование нескольких видов парамагнитных центров, причем их относительные количества, форма ЭПР-спектра заметно изменяются с дозой облучения и содержанием стирола в сополимере. При больших дозах облучения ($\sim 100 \text{ Mrad}$) в ЭПР-спектрах сополимеров с содержанием стирола больше 35 мол. % наблюдается триплет с $\Delta H \sim 118 \text{ э}$, обусловленный, по-видимому, образованием в стирольной части сополимеров радикалов присоединения атома водорода к бензольному кольцу [14]. Спектры сополимеров с меньшими концентрациями стирольных звеньев представляют суперпозицию спектров от двух типов радикалов: алкильного $R_{\text{алк}}$ с расщеплением 165 э [15], образующегося в этиленовой части сополимеров, и радикала присоединения водорода к бензольному кольцу $R_{\text{пр}}$. Алкильные радикалы и радикалы присоединения являются наиболее реакционноспособными радикальными продуктами в СЭС и составляют основную массу в общей концентрации парамагнитных центров.

Анализ данных по терморекомбинации позволил оценить температуру полупревращения алкильных радикалов. Введение стирола в цепь сополимера приводит к возрастанию температуры полупревращения $R_{\text{алк}}$, которая для ПЭ составила 75, СЭС-1 — 60, СЭС-5 — 48, СЭС-10 — 40 и СЭС-35 — 10°. Это обусловлено, вероятно, увеличением жесткости полимерной матрицы, что затрудняет реакции рекомбинации свободных радикалов и приводит к повышению их стабильности в этих системах.

[$R_{\text{пр}}$], отн. ед.

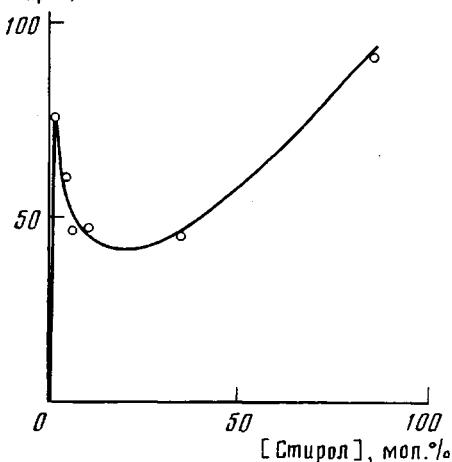


Рис. 5

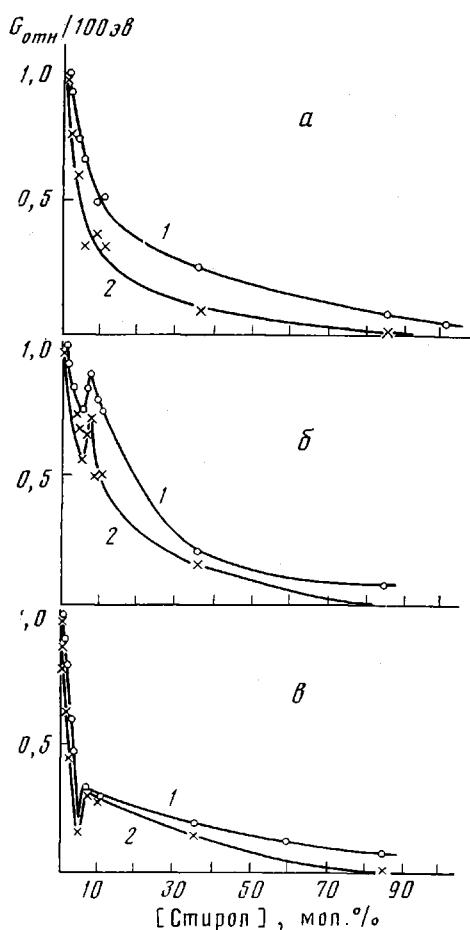


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость изменения относительного содержания радикалов присоединения от состава сополимеров

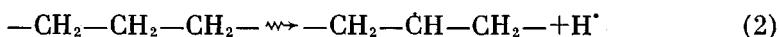
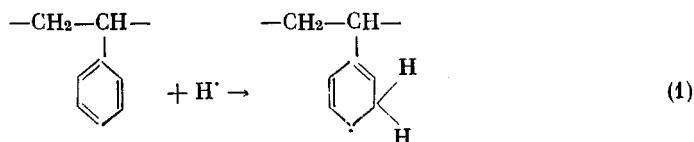
Рис. 6. Зависимость выхода радикалов от содержания стирола в образцах СЭС для доз облучения 0–10 (а), 10–60 (б) и 60–130 Мрад (в)

$$1 - G_{\text{сум}}^{\text{СЭС ПЭ}} / G_{\text{сум}}^{\text{СЭС ПЭ}}, \quad 2 - G_{\text{алк}}^{\text{СЭС ПЭ}} / G_{\text{алк}}^{\text{СЭС ПЭ}}$$

Рис. 7. Зависимость величин выходов радиационно-химических процессов $G_{\text{сш}}$ (1); $G_{\text{Р}}$ (2); G_{H_2} (3) и $G_{\text{т.в}}$ (4) от состава сополимеров; прямая 5 – расчет; поглощенная доза 100 Мрад

Данные по терморекомбинации позволили оценить относительные концентрации $R_{\text{пр}}$ в сополимерах различного состава. Оказалось, что в сополимерах с концентрацией стирольных звеньев до 10 мол. % происходит образование аномально большого количества $R_{\text{пр}}$ (рис. 5), что обусловлено, по-видимому, наличием свободного водорода, выделяющегося из эти-

леновой части СЭС по реакции (2) и взаимодействующего с фенильными кольцами стирольных звеньев по реакции (1).



Это приводит, с одной стороны, к образованию более стабильных радикалов, которыми являются R_{np} , а с другой — к снижению концентрации наиболее активных алкильных радикалов за счет уменьшения вероятности протекания реакции (3).

Для оценки радиационного выхода радикалов были подробно изучены зависимости концентрации образующихся радикалов от дозы облучения и содержания стирола в сополимерах. Эти данные приведены в табл. 3.

Монотонный характер изменения выхода радикалов в сополимерах, облученных малыми дозами (0—10 *Мрад*, рис. 6, *a*), можно, вероятно, объяснить, если предположить, что поглощенная как самими стирольными звеньями, так и переданная от этиленовых звеньев энергия рассеивается фенильными кольцами; механизм защитного действия в этом интервале доз облучения сводится к диссипации энергии одними ароматическими группами, т. е. чем выше содержание стирольных звеньев в СЭС, тем меньше и выход радикалов в нем.

Резкое снижение выхода радикалов в области доз, больших 60 *Мрад* (рис. 6, *в*) (в 3—4 раза по сравнению с предыдущим участком доз облучения), в СЭС с содержанием стирола 5—10 мол. %, по-видимому, нельзя объяснить диссипацией энергии только фенильными кольцами, ибо этот эффект пропорционален содержанию стирольных звеньев.

По-видимому, резкое снижение выхода радикалов при больших дозах в этих сополимерах связано с накоплением в них новых радиационно-химических продуктов, которые способны более эффективно рассеивать поглощенную энергию, чем в случае одних фенильных колец.

Изучение радикальных процессов, протекающих в облученных СЭС, позволило сделать вывод о том, что введение стирольных звеньев в этиленовую цепь одновременно снижает как концентрацию радикалов, образующихся в этиленовой части сополимеров, так и их реакционноспособность. Эти два фактора приводят к замедлению пост-радиационных процессов, происходящих с участием радикалов, и к снижению выходов радиационно-химических процессов.

Изменения радиационно-химического выхода процесса или свойств сополимера в зависимости от его состава не являются достаточным основанием для утверждения о наличии защиты. Необходимые условия наличия защиты в сополимере — внутримолекулярный перенос энергии или заряда. Единственным критерием существования такого переноса может быть нелинейность зависимости между радиационно-химическим выходом процесса и электронной долей защищаемых или защищающих звеньев в сополимере.

На рис. 7 приведена зависимость выхода радиационно-химического процесса от электронной доли стирола в сополимере. Максимальная разность между величиной аддитивного выхода процесса и экспериментально полученной соответствует сополимеру с содержанием стирола 5 мол. %, т. е. максимальный защитный эффект этиленовой цепи наблюдается в этом сополимере.

Образование сопряженных структур в СЭС в процессе их радиолиза приводит, по-видимому, к более эффективному рассеянию энергии, чем в

случае одних фспильных колец, что снижает вероятность повреждений в системе и соответственно повышает ее радиационную стойкость. Следствием этого является резкое снижение выхода радикалов, газовыделения, подавление процесса образования транс-виниленовых двойных связей, а также замедление пост-радиационных процессов, изменяющих свойства облученных сополимеров. В СЭС-5, для которого характерно образование максимального количества структур с высокой степенью сопряжения, снижение выходов радиационно-химических процессов происходит наиболее резко.

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

Поступила в редакцию
15 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Тертерян, С. С. Лещенко, С. Д. Лившиц, А. П. Голосов, Н. С. Соболева, А. П. Мальцева, А. Б. Іциксон, В. Л. Карпов, В. Н. Монастырский, Л. И. Искаков, Пласт. массы, 1973, № 7, 3.
2. А. И. Шагенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правиков, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1964.
3. G. Bucci, T. Simonazzi, J. Polymer Sci., C 7, 203, 1964.
4. K. Yanagisawa, N. Ashikari, T. Kanemitsu, A. Nishiora, Chem. High Polymers Japan, 21, 312, 1964.
5. B. Baker, P. Y. T. Tait, Polymer, 8, 225, 1967.
6. В. П. Голиков, Ю. М. Попков, В. И. Муромцев, Н. И. Николаев, Ж. физ. химии, 46, 2436, 1972.
7. Ф. Ф. Сухов, З. Ф. Ильинчева, Н. А. Словохотова, Д. М. Марголин, В. Д. Терехов, Химия высоких энергий, 1, 58, 1967.
8. Б. В. Котов, Л. Жалоудкова, Докл. АН СССР, 159, 640, 1964.
9. T. F. Williams, M. Dole, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2919, 1959.
10. A. I. Snow, H. C. Moyer, J. Chem. Phys., 27, 1222, 1957.
11. Н. А. Словохотова, А. Г. Корицкий, В. А. Каргин, Н. Я. Бубен, З. Ф. Ильинчева, Высокомолек. соед., 5, 575, 1963.
12. D. M. Bodily, M. Dole, J. Chem. Phys., 45, 1433, 1966.
13. H. M. Walborsky, J. F. Pendleton, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1405, 1960.
14. L. A. Wall, R. B. Ingall, J. Chem. Phys., 41, 1112, 1964.
15. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 122, 1053, 1958.