

УДК 541(515+64):539.3

**РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ОДНООСНОЙ
ОРИЕНТАЦИИ ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

В. П. Кирюхин, Э. Р. Клинишпонт, В. К. Милинчук

При одноосной холодной ориентации в облученных полимерах (ПЭ, ПП, поликаапролактам) наблюдается ускорение гибели свободных радикалов. При степени ориентации выше 300% на воздухе при 300° К в образце полиэтилена свободных радикалов исчезает в ~10 раз больше, чем в неориентированном образце; в аналогичных условиях в атмосфере азота концентрация радикалов снижается в ~3,5 раза; при ориентации полипропилена концентрация перекисных радикалов падает в ~3,3 раза независимо от того, проводилась ли ориентация пленки на воздухе или в азоте. Показано, что ориентационная вытяжка полимеров существенным образом стимулирует реакции рекомбинации свободных радикалов по диффузионному и миграционному механизмам. Предположено, что ускорение гибели радикалов при ориентации на воздухе связано с увеличением скоростей реакций на всех этапах радикально-цепного механизма окисления.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал о закономерностях образования свободных радикалов в полимерах при механических воздействиях (растяжении, сжатии, разрушении) [1, 2]. В этих работах основное внимание уделялось закономерностям образования свободных радикалов и их последующим реакциям. Экспериментально слабоизученным является вопрос о том, как влияют механические напряжения на протекание реакций свободных радикалов, образующихся в этих условиях. Это связано с тем, что при механических напряжениях, вызывающих образование свободных радикалов, одновременно могут протекать реакции радикалов, приводящие к их гибели. Одновременное протекание двух процессов — образования и гибели радикалов — не позволило до сего времени прямым методом изучить влияние механических напряжений на скорость и направленность радикальных реакций. Выяснить этот вопрос можно, если в полимере предварительно создать макрорадикалы таким способом, который позволил бы, во-первых, создать такие концентрации макрорадикалов, которые на порядок превышали бы концентрации макрорадикалов, генерируемых механическими напряжениями, и, во-вторых, в процессе генерации макрорадикалов исключить механические воздействия на свободные радикалы. Решить вопрос в таком аспекте можно предварительным облучением полимеров ионизирующими излучением с последующим воздействием механических напряжений.

В данной работе рассмотрены закономерности протекания реакций макрорадикалов в некоторых облученных полимерах при холодной одноосной ориентации.

В опытах использовали неориентированные пленки полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), изотактического полипропилена (ПП) и поликаапролактама (ПК) промышленного изготовления без стабилизирующих добавок. Облучение полимеров проводили в среде жидкого азота на γ -источнике ^{60}Co мощностью 700 рад/сек до доз 10–20 Мрад. Ориентацию полимеров осуществляли на разрывной машине типа РМУ-005-1 на воздухе при 300° К. Скорости относительного удлинения образцов из-

меняли от 10 до 700% /мин, при которых не наблюдался макроскопический разогрев образцов. Для изучения влияния кислорода на реакции свободных радикалов в процессе ориентации часть образцов ориентировали вручную в закрытом боксе, который интенсивно продували чистым азотом. Запись спектров ЭПР проводили при 77° К на радиоспектрометре типа РЭ-1301 и ЭПР-2. Сопоставление результатов проводили с контрольным образцом, который не подвергался ориентации.

Влияние степени ориентации на концентрацию свободных радикалов изучено на примере пленок ПЭНП толщиной 220 мкм. На рис. 1 приведена кривая, описывающая изменение концентрации свободных радикалов в образце в зависимости от степени ориентации по сравнению с контрольным образцом. Видно, что при 300° К на воздухе в результате ориентации происходит уменьшение общей концентрации свободных радикалов, причем падение концентрации тем значительнее, чем больше степень ориентации пленки. При ориентации пленки более 300% в образце свободных радикалов остается в ~10 раз меньше, чем в контролльном образце.

Изменение концентрации свободных радикалов от скорости растяжения пленки на воздухе показано на рис. 2. При быстрой ориентации (200–500 %/мин) свободных радикалов исчезает в ~3 раза больше, чем в контролльном неориентированном образце. Снижение концентрации свободных радикалов до ~0,1 от исходной наблюдается, если ориентацию пленки проводить при низких скоростях ориентации (5–10% /мин). Отметим, что при всех скоростях ориентации растяжение пленки доводилось до одинакового значения – 600%. В атмосфере же азота в ПЭНП независимо от скорости ориентации пленки в указанных пределах и до той же степени растяжения также наблюдается снижение общей концентрации свободных радикалов. Однако падение концентрации радикалов при всех условиях было не больше, чем в 3,5 раза.

Таким образом, в ПЭНП в условиях одноосной холодной ориентации происходит гибель свободных радикалов. Из сопоставления экспериментальных результатов на воздухе и в атмосфере азота следует, что, во-первых, ориентационная вытяжка пленки при 300° К существенным образом стимулирует реакции свободных радикалов в полимере, приводящие к их рекомбинации; во-вторых, на рекомбинацию радикалов при ориентации сильное влияние оказывает кислород.

О стимулировании реакций свободных радикалов в полимерах в условиях растяжения свидетельствует также сопоставление спектров ЭПР пленок ПЭНП, подвергнутых и не подвергнутых ориентации (рис. 3). После ориентации на воздухе в γ -облученном образце ПЭНП регистрируется спектр ЭПР перекисного радикала (рис. 3, а), в то время как в неориентированном образце в течение этого времени наблюдаются преимущественно алкильные радикалы (рис. 3, б) $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ ($a_{\alpha}^{\text{H}} = -22$ э, $a_{\beta}^{\text{H}} = 35$ э). При ориентации образца в инертной среде в спектре ЭПР представлены в основном сигнал аллильных радикалов $\text{CH}_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{H}=\text{CHCH}_2$ (9 линий СТС с $\Delta H = 15$ э) (рис. 3, в) и в небольшом количестве одиночная линия от полиенильных радикалов [3].

Для того чтобы более однозначно отделить вклад реакций, приводящих к рекомбинации свободных радикалов, обусловленных перемещением макромолекул вследствие ориентации от влияния кислорода на реакции радикалов, приводящие к их гибели, нами проведены описанные выше эксперименты на пленках ПП толщиной 50 мкм, в котором перекисные радикалы обладают по сравнению с ПЭНП более низкими константами скорости реакций замещения $\text{ROO} + \text{HR}_1 \rightarrow \text{ROOH} + \dot{\text{R}}_1$ (для ПЭНП $k = 3,5 \cdot 10^{-19} \exp(-9300/RT)$ см³/сек, для ПП $k = 3 \cdot 10^{-18} \exp(-12700/RT)$ см³/сек) [4]. Было установлено, что при скоростях относительного удлинения ~100% /мин при ориентации до предела в пленках ПП, содержащих перекисные радикалы, их концентрация падала в среднем в 3,3 раза, причем это значение не зависело от того, как проводилась ориентация – на

воздухе или в атмосфере азота. В контрольном образце ПП за это же время концентрация радикалов практически не изменилась. Во всех случаях ориентации ПП регистрировали только спектр ЭПР перекисных радикалов. Из этого следует, что ориентация ПП стимулирует реакцию рекомбинации перекисных радикалов за счет перемещения перекисного радикала как целого вместе с макромолекулой и, по-видимому, слабо влияет на миграцию свободно-радикального центра в результате эстафетной передачи свободной валентности.

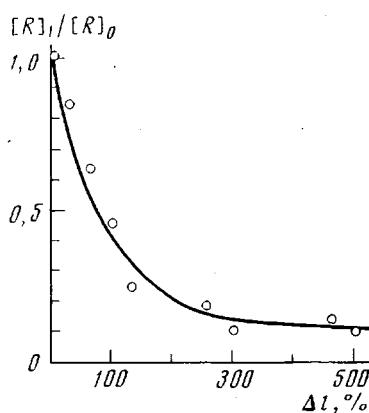


Рис. 1

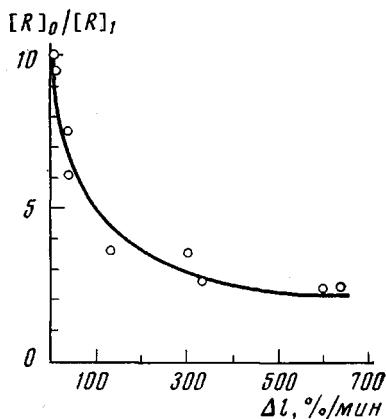


Рис. 2

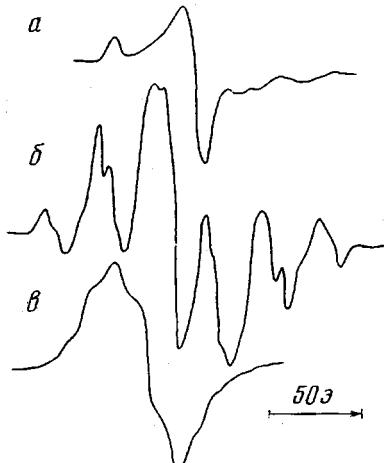


Рис. 3

Рис. 1. Влияние степени ориентации на гибель свободных радикалов в ПЭНП (100%/мин, 10 Мрад, $[R]_0$ – концентрация радикалов в неориентированном и $[R]_1$ – в ориентированном после облучения образцах)

Рис. 2. Изменение концентрации свободных радикалов в ПЭНП в зависимости от скорости растяжения (доза облучения, $[R]_0$ и $[R]_1$ см. рис. 1)

Рис. 3. Спектры ЭПР для ПЭНП. Образец после облучения ориентирован на воздухе (а), неориентирован (б) и ориентирован в атмосфере азота (в)

Полученные экспериментальные данные о гибели свободных радикалов при ориентации полимеров суммированы в таблице. Видно, что в изученных полимерах свободные радикалы при 300°K на воздухе и в атмосфере азота исчезают намного быстрее, если полимер подвергается односторонней ориентации.

Известно, что при ориентации в полимерах протекают сложные процессы перестроения надмолекулярной структуры, а также межмолекулярных перегруппировок [5]. В свете современных представлений [6, 7] при ориентации пленки в наибольшей степени затрагиваются проходные цепи, отрезки которых в перемещающихся междоменных областях удлиняются благодаря вытягиванию в междоменные области некоторых сложенных цепей и принимают развернутые конформации. Именно перемещения проходных цепей, находящихся в междоменных областях, и цепей, частично вытягиваемых из доменов, будут ответственны за ускорение про-

**Гибель свободных радикалов в полимерах в зависимости от скорости
ориентации и окружающей среды при 300° К**

Полимер	Начальная концентрация, 1/г (структура радикалов)	Удлинение, %	Во сколько раз умень- шается концентрация свободных радикалов	
			N ₂	O ₂
ПЭНП	~10 ¹⁸	600	3,1	1,6 *3 **
ПП	(-CH ₂ -CH-CH ₂ - [3]) ~5·10 ¹⁸	До предела	3,3	10 ***
ПК	(RO ₂ [4]) ~5·10 ¹⁷	До предела	-	3,3
	(-CH ₂ CONHCH ₂ - [8])			7 **

* Под нагрузкой без деформации за 60 мин. ** При скорости ориентации 500 и *** 5%/мин.

цесса диффузии свободных радикалов. Учитывая, что начальная концентрация радикалов полностью не исчезает при растяжении, можно предположить существование в полимере таких областей, в которых не происходит перемещение цепей при ориентации. Вероятно, ориентация не затрагивает все цепи полимера, так как в ориентированном полимере сохраняются кристаллиты, в которых, по-видимому, стабилизируются свободные радикалы, нерекомбинирующие при растяжении. Цепи, уложенные в кристаллитах, при растяжении полимера не подвергаются перемещению и сохраняют в основном ближний порядок внутри кристаллитов. Эти цепи не затрагиваются при растяжении, и именно там сохраняются свободные радикалы. В тех областях, которые содержат проходные цепи, ориентация приводит к смещению больших участков цепи макромолекулы и целых макромолекул, и в результате этого имеет место рекомбинация радикалов.

В процессе ориентации могут ускоряться также реакции изомеризации и замещения, которые ответственны за миграцию свободной валентности по полимеру. Вероятно, именно с ускорением миграции свободной валентности при ориентации ПЭНП связано образование аллильных и полиенильных радикалов и изменение направленности радикальных реакций в сторону образования внутримолекулярных двойных связей.

Скорость окисления макrorадикалов лимитируется скоростью диффузии кислорода в полимер. При ориентации полимера процесс окисления радикалов может облегчиться вследствие увеличения поверхности пленки. Однако одним только увеличением поверхности образца нельзя объяснить такого ускорения гибели радикалов, поскольку в ориентированном до облучения и неориентированном образцах скорость исчезновения радикалов практически одинакова. Поэтому более вероятным является предположение о том, что ускорение процесса гибели радикалов при ориентации на воздухе связано с увеличением скоростей как окисления радикалов, так и продолжения цепи окисления и реакций обрыва. По-видимому, ориентация влияет прежде всего на стадию окисления радикалов $R + O_2 \rightarrow RO_2$, так как при растяжении может существенно увеличиться концентрация кислорода вблизи алкильного радикала за счет увеличения скорости диффузии растворенного кислорода при переходе полимера из твердого в высокоэластическое и вязкотекучее состояние. Надо также отметить, что в полимере, находящемся в таком состоянии, легче растворяется кислород воздуха. Не исключено, что при ориентации увеличивается и константа скорости реакции отрыва водорода перекисными радикалами $RO_2 + HR_i \rightarrow ROOH + R_i$, поскольку в таком состоянии в полимере могут быть сниже-

ны стерические препятствия, определяющие предэкспонент константы скорости. Несомненно, на воздухе, как и в инертной среде, в условиях ориентации увеличивается скорость рекомбинации радикалов, которая определяет эффективность реакции обрыва цепи окисления.

Таким образом, ориентацией полимеров можно ускорить процессы с участием свободных радикалов, при этом в присутствии кислорода значительно возрастает скорость окисления свободных радикалов. Ориентацией практически можно управлять скоростью радикальных реакций при таких температурах, при которых эти реакции сильно заторможены. Это означает, что механическим путем можно повлиять в нужной мере на ход радикальных реакций в твердых полимерах без макроскопического разогрева образца (что ранее полагали необходимым).

Авторы выражают благодарность А. И. Куриленко за полезные дискуссии, стимулировавшие постановку данной работы.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ю. Бутягин, Успехи химии, 40, 1935, 1971.
2. В. Р. Ревель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Успехи физических наук, 106, 193, 1972.
3. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, стр 286.
4. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., Б17, 358, 1975.
5. Е. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, М. А. Мартынов, С. Я. Межирова, Ш. Туйчев, А. А. Хусаинов, Высокомолек. соед., А15, 1407, 1973.
6. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А15, 1154, 1973.
7. В. И. Бекичев, Высокомолек. соед., А17, 204, 1975.
8. В. А. Вонсяцкий, О. М. Тарануха, А. М. Калиниченко, Ю. П. Егоров, Теоретич. и эксперим. химия, 2, 384, 1966.