

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XVIII

1976

№ 11

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.(64+15+515)

#### ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НА ПОСТ-РАДИАЦИОННУЮ ГИБЕЛЬ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В $\gamma$ -ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Е. Д. Антонова, И. Г. Ахвледиани, Н. А. Словохотова

Ранее было показано [1, 2], что стабилизация и гибель свободных радикалов в ПЭ в результате облучения и пост-радиационных реакций существенно зависит от степени кристалличности и морфологических особенностей его структуры, причем свободные радикалы преимущественно стабилизируются в разупорядоченных областях полимера. Поскольку при деформации полимера прежде всего меняется структура его аморфных прослоек [3, 4], следует ожидать, что ориентация должна влиять на процессы накопления и превращения образующихся при облучении ПЭ свободных радикалов. Выяснению этого влияния и посвящена настоящая работа.

Объектами исследования были линейный ПЭ с  $M_v=550\ 000$  с малой степенью разветвленности (менее 0,5 групп  $\text{CH}_3$  на 1000 атомов С) и узким ММР ( $M_v/M_n=2-3$ ); ПЭ, имеющий кристаллиты с вытянутыми цепями (получен отжигом растянутого линейного ПЭ под давлением в  $7000 \text{ кг}/\text{см}^2$  при  $270^\circ$  [5]); промышленный ПЭ высокой плотности (ПЭВП) с  $M_v=51\ 300$  и содержанием 0,7 групп  $\text{CH}_3$  на 1000 атомов С.

Изотропные пленки ПЭ получали горячим прессованием при  $180\pm 5^\circ$ . Ориентационную вытяжку пленок проводили в деформометре при  $95\pm 2^\circ$  на 1000–1300%; после достижения заданной кратности растяжения образец охлаждали до комнатной температуры со скоростью 2 град/мин.

При растяжении в таких условиях плотность исследуемых образцов, измеренная флотационным методом в смеси вода – этиловый спирт, повышалась с 0,948 для изотропных до  $0,958 \text{ г}/\text{см}^3$  для растянутых на 1300% образцов линейного ПЭ и с 0,949 до  $0,953 \text{ г}/\text{см}^3$  для образцов промышленного ПЭВП, что соответствовало увеличению степени кристалличности от 65 до 72% для линейного ПЭ и от 66 до 68% для ПЭВП. Плотность образцов ПЭ с вытянутыми цепями равна  $0,996 \text{ г}/\text{см}^3$ , степень кристалличности составляла в этом случае более 98%, т. е. образцы почти полностью были кристаллическими. Образцы облучали в вакуумированных ( $\sim 10^{-4}$  тор) запаянных ампулах из стекла «Луч»  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$  в жидком азоте до доз  $10-19 \text{ Мрад}$ . Мощность дозы составляла 7,25  $\text{Мрад}/\text{час}$ . Измерения спектров проводили на ЭПР-спектрометре РЭ-1301 и на супергетеродинном спектрометре с частотой модуляции 500  $\text{кГц}$ . Спектры записывали в виде первой производной сигнала ЭПР во всех случаях при  $77^\circ \text{ К}$ . В качестве эталона использовали монокристалл  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При измерении относительной концентрации радикалов относительная ошибка не превышала 10%. Разогрев облученных при  $77^\circ \text{ К}$  образцов проводили при каждой заданной температуре вплоть до комнатной в течение 5 мин.

Как и следовало ожидать, судя по спектрам ЭПР, во всех образцах, облученных в жидком азоте до доз  $20 \text{ Мрад}$ , накапливаются алкильные радикалы: изотропные образцы дают шестикомпонентный спектр общей шириной 162  $\text{Гц}$ ; спектр ориентированного образца состоит из 10 компонент, если ось вытяжки перпендикулярна магнитному полю, и из 6 компонент, если ось вытяжки параллельна магнитному полю.

В пределах ошибки опыта в изотропных и ориентированных образцах радиационный выход радикалов одинаков и не зависит от степени растяжения. В ПЭ с кристаллитами с вытянутыми цепями стабилизируется на 15–20% свободных радикалов меньше, чем в других исследованных нами

образцах ПЭ, облученных до одной и той же дозы, хотя по содержанию неупорядоченной части они отличаются на порядок. По-видимому, радикалы при облучении полимера стабилизируются не только в межкристаллитных областях и на поверхности кристаллитов, но значительная их часть в случае ПЭ с вытянутыми цепями может стабилизоваться и внутри кристаллитов.

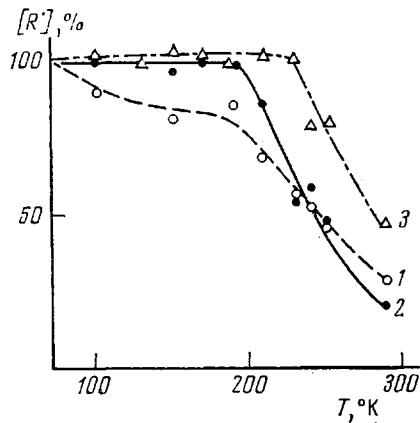
На основании близости температур ускоренной гибели свободных радикалов в облученном ПЭ с температурами релаксационных переходов в работе [1] был сделан вывод о непосредственной связи реакции гибели радикалов с размораживанием молекулярной подвижности в матрицах, в которых они стабилизированы. Уотерман и Доул [6] также пришли к заключению, что скорость рекомбинации радикалов определяется скоростью передачи радикального центра по матрице полимера:  $R^+ + R'H \rightarrow RH + R'$ , которая, в свою очередь, зависит от подвижности полимерных цепей.

Как видно из рисунка, наблюдаемая нами картина гибели алкильных радикалов во время разогревания облученных при 77°К изотропных образцов линейного ПЭ аналогична той, которая была получена Нара с сотр. [1] и, следовательно, наши данные подтверждают сделанный ими вывод о связи гибели радикалов при размораживании с молекулярной подвижностью полимера. Но в ориентированных образцах линейного ПЭ, а особенно в ПЭ с кристаллитами с вытянутыми цепями гибель свободных радикалов примерно до 200°К заторможена по сравнению с аналогичным процессом в изотропных образцах ПЭ: концентрация радикалов вообще не меняется при разогревании облученных до дозы 16 Мрад ориентированных образцов до 200°К, а в образцах с вытянутыми цепями до 230°К.

Повышение дозы облучения, по нашим данным, также замедляет гибель радикалов при разогревании облученного ПЭ как в изотропных, так и в ориентированных образцах и в образцах с кристаллитами с вытянутыми цепями, причем в двух последних в гораздо большей степени, чем в первом.

Причиной замедления гибели радикалов при увеличении дозы облучения, по-видимому, может быть радиационное спшивание, происходящее прежде всего в неупорядоченных областях полимера уже во время его облучения при 77°К и тормозящее размораживание молекулярной подвижности в них при разогревании образцов. Однако по данным Китамару и Манделькерна [7], в ориентированном ПЭ радиационный выход спшивания меньше, чем в неориентированном, поэтому этот фактор нельзя считать определяющим для объяснения замедленной гибели радикалов в ориентированных образцах при низких температурах; причину этого следует искать в структурных изменениях, происходящих при ориентации полимера.

Согласно современным представлениям [4], проходные молекулы, которые составляют, по данным Гленца и Петерлина [8], 25% всех цепей в межкристаллитных областях полимера, в ориентированных образцах почти все вытянутые и находятся в транс-транс-конформации, образуя почти кристаллические мосты между ламелями. Увеличение плотности ПЭ при растяжении находится в согласии с такими представлениями. Вероятно,



Зависимость относительной концентрации свободных радикалов  $[R']$  от температуры разогревания облученных при 77°К (доза 16 Мрад) образцов линейного ПЭ:

1 — изотропная пленка, 2 — пленка, растянутая на 1300%, 3 — пленка ПЭ с кристаллитами с вытянутыми цепями

из-за большей упорядоченности и большей плотности этих областей в ориентированном ПЭ размораживание молекулярной подвижности, а вместе с нею и гибель радикалов начинаются при более высоких температурах, чем в таких же областях изотропного образца. Большая часть радикалов при облучении ПЭ стабилизируется именно в неупорядоченных межкристаллитных областях, либо при разогревании облученных образцов до комнатной температуры их остается всего 20–23% в ориентированных и 27–30% в изотропных образцах, если за 100% принять то количество радикалов, которое образуется во время облучения при 77° К. Те свободные радикалы, которые «выживают» при разогревании облученных образцов до комнатной температуры, очевидно, стабилизированы внутри кристаллитов, как это было показано в работе [2].

Гибель радикалов в температурном интервале от 200 до 300° К происходит быстрее в ориентированных, чем в изотропных образцах ПЭ, по-видимому, также из-за большей упорядоченности и плотности проходных молекул в межкристаллитных областях ориентированного ПЭ, что должно облегчать рекомбинацию радикалов, находящихся в соседних цепях вследствие их лучшего контакта в условиях размораживания их подвижности. Известно, что при температурах выше 373° К сшивание происходит более эффективно в кристаллических областях ПЭ по сравнению с аморфными [9]. Разница в эффективности гибели свободных радикалов во время разогревания облученных при 77° К изотропных и ориентированных образцов промышленного ПЭВП значительно меньше, чем для линейного ПЭ, очевидно, из-за наличия разветвлений в промышленном ПЭВП, которые мешают плотной упаковке проходных цепей в межкристаллитных областях при растяжении этого ПЭ.

Обращает на себя внимание тот факт, что при разогревании облученного при 77° К ПЭ с кристаллитами с вытянутыми цепями до комнатной температуры погибают более 50% всех образовавшихся в нем свободных радикалов. К неупорядоченной части в этом ПЭ следует, прежде всего, отнести концы цепей, поверхности кристаллитов и дефекты внутри них. 43–45% всех образовавшихся в ПЭ с вытянутыми цепями радикалов «выживают» при разогревании до комнатной температуры. Следовательно, справедливо высказанное выше предположение о стабилизации значительной части свободных радикалов внутри кристаллитов (очевидно, на дефектах в них, число которых растет при облучении полимера).

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

Поступила в редакцию  
5 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nara, S. Shimadu, H. Kashiwabara, J. Sohma, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1435, 1968.
2. N. Kusumoto, T. Yamamoto, M. Takayanagi, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1173, 1971.
3. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 6, 3601, 1964.
4. A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B6, 583, 1972.
5. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Слободогова, Н. Ф. Бакеев, А. В. Крюков, В. А. Сокольский, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., A14, 2090, 1972.
6. D. C. Waterman, M. Dole, J. Phys. Chem., 74, 1913, 1970.
7. R. Kitamaru, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., B2, 1019, 1964.
8. W. Glenz, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1191, 1971.
9. R. Kitamaru, L. Mandelkern, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3529, 1964.