

Таким образом, рост молекулярной подвижности при введении в ПП химически инертного низкомолекулярного вещества (ДХБ) приводит к увеличению скоростей как отдельных стадий — реакций инициирования, продолжения и обрыва цепи, — так и результирующей скорости окисления. Изменение скорости брутто-процесса окисления, как видно из приведенных данных, в исследованном интервале изменений молекулярной подвижности определяется в большей степени изменением величины w_{α} , чем ростом параметра $k_2/\sqrt{k_6}$. Чувствительность отдельных стадий процесса окисления ПП к изменению молекулярной подвижности различна, что связано, по-видимому, с особенностями механизма этих стадий.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 213, 642, 1973.
2. Г. П. Воскесчян, Диссертация, 1975.
3. А. П. Грива, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 219, 640, 1974.
4. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 215, 1164, 1974.
5. Н. Я. Рапопорт, С. И. Берулава, А. Л. Коварский, И. Н. Мусаэлян, Ю. А. Ерошев, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A17, 2521, 1976.
6. О. А. Запорожская, А. Л. Коварский, В. С. Пудов, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., B12, 702, 1970.
7. J. C. W. Chien, D. S. T. Wang, Macromolecules, 8, 920, 1975.
8. A. Chapiro, J. Polymer Sci., Polymer Symp. Ed., 50, 181, 1975.
9. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 1160, 1976.
10. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., A10, 1930, 1968.
11. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 227, 1167, 1976.

УДК 541.64:535.37

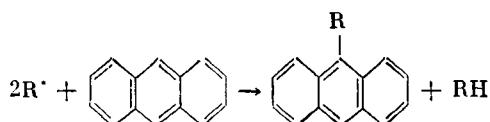
О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТИЯХ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПОЛИМЕРНОЙ СРЕДЕ

*Криницына Н. А., Боярский Г. Я., Качан А. А.,
Шрубович В. А.*

Хемилюминесцентные методы, как известно, находят все более широкое применение для исследований кинетики газофазных и жидкофазных процессов окисления [1, 2] и их ингибиравания [3]. Были предприняты попытки применить эти методы для получения количественной информации о процессах термического окисления полимеров [4–6] и для оценки относительной эффективности антиоксидантов [4, 7]. Несмотря на большую практическую значимость этих исследований, работ по хемилюминесценции в полимерных средах явно недостаточно. Интенсивность хемилюминесценции в изотермических условиях сильно зависит от концентрации кислорода в полимере. Обеспечить же в процессе измерения хемилюминесценции подачу кислорода с заданной скоростью в объем высоковязкого полимера оказалось трудной задачей. Значительные осложнения при проведении хемилюминесцентных измерений полимеров связаны также с сорбцией ими из воздуха заметных количеств ароматических соединений, способных люминесцировать. В присутствии люминесцирующих веществ происходит усиление свечения вследствие передачи энергии, выделяемой при реакции окисления, активатору и перевода его в возбужденное состояние [8].

Указанные выше затруднения в полимерной матрице возникают в основном в результате использования для возбуждения хемилюминесценции и передачи энергии на люминесцирующие примеси экзотермического тепла реакции рекомбинации перекисных радикалов RO_2 . Для достаточно же интенсивного протекания рекомбинации радикалов RO_2 в этих условиях необходимо накопление их значительного количества, что связано с соответствующим расходованием O_2 .

В этой связи представляло интерес возбудить хемилюминесценцию в условиях, когда концентрация свободных радикалов еще недостаточна для регистрации рекомбинационного свечения. Такой процесс может иметь место и при возбуждении хемилюминесценции за счет энергии взаимодействия макрорадикалов с добавками, способными люминесцировать. Весьма удобными люминесцирующими акцепторами при этом являются антрацен и некоторые другие ароматические соединения. Взаимодействие R^* и антрацена согласно спектральным данным приводит к образованию только одного продуктаmonoалкилзамещенного антрацена. Схему реакции в конечном итоге можно представить следующим образом [8]:



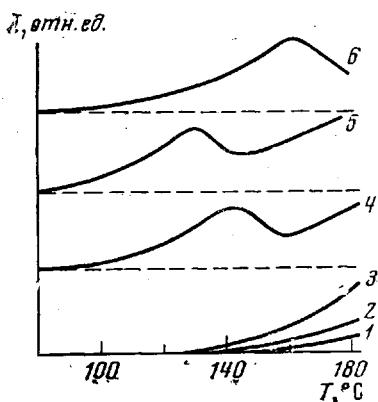
Экзотермичность этой реакции равна энергии связи C–C (>60 ккал) и обеспечивает возможность возбуждения люминесценции антрацена.

В настоящей работе представлены результаты исследования хемилюминесценции ПЭ высокого давления (ГОСТ 16357-70) в присутствии добавок акцепторов радикалов (антрацен, 1,2-бензантрацен, 1,2-бензфенантрен и др.). Свечение наблюдалось не при экзотермических условиях, как обычно, а в процессе нагревания образцов со скоростью 12 град/мин. Это уменьшало время эксперимента и позволяло в одном опыте охватить значительный температурный интервал.

На рисунке приведены кривые хемилюминесценции ПЭ без и с различными добавками ароматических соединений. Чистый ПЭ в условиях опыта (в присутствии кислорода) практически не люминесцировал при

нагревании до 140° . Выше этой температуры наблюдалось малоинтенсивное свечение (кривая 1), обусловленное, очевидно, обычным рекомбинационным свечением. Еще более слабая люминесценция имеет место при нагревании в таких же условиях кристаллов антрацена или 9,10-дихлорметилантрацена (кривая 2). Добавка к полизтилену 9,10-дихлорметилантрацена несколько увеличивает интенсивность хемилюминесценции (кривая 3), что может быть связано с возбуждением люминесцирующей молекулы путем передачи энергии [8].

Более сложная картина наблюдается в системе полимер – акцептор радикалов. ПЭ, содержащий антрацен, начинает люминесцировать при более низких температурах (100°). В области 140° имеется максимум свечения, с дальнейшим ростом температуры интенсивность хемилюминесценции падает, а затем снова растет (кривая 4). Подобным образом происходит хемилюминесценция в случаях, когда в ПЭ, введены 1,2-бензантрацен или 1,2-бензфенантрен. Тот факт, что хемилюминесценция при 100 – 140° отсутствует в чистом ПЭ (кривая 1), а также в ПЭ с



Кривые хемилюминесценции:
1 — исходный ПЭ; 2 — антрацен, 9, 10-дихлорметилантрацен, 3 — ПЭ+0,5 вес.% 9, 10-дихлорметилантрацена; 4 — ПЭ+0,5 вес.% антрацена; 5 — ПЭ+0,5 вес.% PbO_2 +0,5 вес.% антрацена; 6 — ПЭ+0,1 вес.% диафена ИН+0,5 вес.% антрацена

1,2-бензантрацен или 1,2-бензфенантрен. Тот факт, что хемилюминесценция при 100 – 140° отсутствует в чистом ПЭ (кривая 1), а также в ПЭ с

добавкой 9,10-дихлорметилантрацена (кривая 3), для которого нехарактерно взаимодействие с радикалами, дает основание предположить, что наблюдаемое низкотемпературное свечение обусловлено взаимодействием макрорадикалов ПЭ с антраценом (1,2-бензантраценом или 1,2-бензфenantреном). При этом в спектре фотолюминесценции появляются полосы, характерные для соответствующих алкилзамещенных аценов. Взаимодействие антрацена с макрорадикалами, возможно, проходит по схеме, предложенной ранее Багдасарьяном с сотр. [9]. Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в условиях опытов макрорадикалы в ПЭ появляются при 110–120°, однако их концентрация все же недостаточна для проявления собственной хемилюминесценции полимера. Появление максимума на кривой 4 может быть результатом того, что при нагревании образцов со скоростью 12 град/мин в температурном интервале 130–145° концентрация радикалов более высокая, чем при температурах, близких к этому интервалу. Максимум на кривой хемилюминесценции не наблюдается, если ПЭ, содержащий антрацен, некоторое время (3 часа) прогреть при 140–150° на воздухе. Эти данные дают основания предположить, что появление максимума на кривой хемилюминесценции обусловлено образованием макрорадикалов в лабильных участках ПЭ (атомы водорода у третичных атомов углерода, дефекты структуры и т. д.) [10]. Концентрация таких участков падает, несмотря на повышение температуры. Подтверждением высказанного предположения послужили опыты с ПЭ, у которого лабильные участки устраниены путем взаимодействия с треххлористым фосфором (фосфонирование) [10]. У такого ПЭ с введенным антраценом максимум на кривой хемилюминесценции в интервале температур до 180° отсутствовал. Аналогичный эффект наблюдался также у ПЭ, прогретого при 160° в течение 3 час. с такими акцепторами радикалов, как 9,10-фенантренхинон. Введение антрацена в такие образцы ПЭ также не приводило к появлению максимума на кривой хемилюминесценции. Что касается роста интенсивности хемилюминесценции при дальнейшем повышении температуры (область температур выше 160° на кривых 4 и 5), то это может быть связано с увеличением скорости окисления и связанного с ним процесса образования радикалов.

Представляет интерес тот факт, что введение окислителя (PbO_2) смещает максимум хемилюминесценции в сторону более низких температур (кривая 5), а ингибиторов окисления (диафен НН, 9,10-фенантренхинон и др.), наоборот, в область более высоких температур (кривая 6). Для антиоксидантов, для которых известно, что ингибирующий эффект растет в ряду алкаfen БП – тиоалкаfen – алкаfen БП, максимумы свечения хемилюминесценции для ПЭ, содержащего эти соединения, наблюдались при температурах 153, 152, 160 и 170° соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что изучение положения максимумов на кривых хемилюминесценции ПЭ в присутствии антрацена и некоторых других добавок позволяет получить информацию о процессах термодеструкции полимера при сравнительно низких температурах. Наблюдаемый эффект представляет также интерес для определения относительной эффективности ингибиторов и сенсибилизаторов окисления.

Авторы выражают благодарность В. Я. Шляпинтоху за проявленный интерес и участие в обсуждении полученных результатов.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
4 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Шляпингох, Хемилюминесцентные методы исследования кинетики медленных процессов, «Наука», 1966.
2. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1958.
3. А. А. Вычугинский, Докл. АН СССР, 157, 150, 1964.
4. G. E. Ashby, J. Polymer Sci., 50, 99, 1964.
5. M. P. Schard, C. A. Russel, J. Appl. Polymer Sci., 8, 958, 1964.
6. M. P. Schard, C. A. Russel, J. Appl. Polymer Sci., 8, 997, 1964.
7. M. Montamat, Ind. Chem., 56, 205, 1969.
8. В. Ф. Васильев, А. А. Вычугинский, А. С. Черкасов, Докл. АН СССР, 149, 124, 1963.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 169.
10. Г. Ф. Каркозеева, А. Г. Сирота, С. Г. Любецкий, Л. И. Зюзина, А. Л. Гольденберг, Высокомолек. соед., B15, 730, 1973.

УДК 541.64:536.58:539.3

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА В БЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Герасимов В. И., Смирнов В. Д., Шитов Н. А.

Известно, что процесс плавления как изотропных, так и ориентированных полимеров протекает в некотором интервале температур, протяженностью до десятка градусов [1–8]. Структурные особенности ориентированных полимеров, находящихся в области предплавления, изучались рядом исследователей [5, 6, 9–13]. В частности, в работах [12, 13] было показано, что в этом интервале температур в полимере устойчиво существует расплавленная часть и нерасплавленная аморфно-кристаллическая структура, причем доля расплавленной части увеличивается с повышением температуры до того момента, пока образец не расплавится полностью. Полное исчезновение остатков кристаллической фазы в полимере соответствует завершению пика на эндотерме плавления, полученной при дифференциальном термическом анализе.

При кристаллизации образцов, содержащих расплавленные области [12, 13], если доля расплава невелика, образуется структура, имеющая ориентацию кристаллитов и большой период, такой же, как и у нерасплавленной части («эпитаксиальная» кристаллизация). Начиная с некоторого количества расплава, часть его по-прежнему кристаллизуется «эпитаксиально», но оставшаяся часть образует структуру с большей дисперсией кристаллитов по ориентации и большим периодом, отличным от большого периода нерасплавленной части. По мере увеличения доли расплава при его кристаллизации в образце уменьшается количество «эпитаксиальной» структуры, а структура закристаллизованной оставшейся части расплава характеризуется увеличивающейся разориентацией осей кристаллитов. При кристаллизации полностью расплавленного ориентированного полимера получаются изотропные образцы, дающие однородные дебаевские колца на рентгенограммах в больших и малых углах.

В данной работе исследована взаимосвязь между температурой отжига, структурой и внутренними напряжениями, развивающимися в образцах ориентированного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) при их отжиге в изотермических условиях в области предплавления и последующей кристаллизации.

Исследования проведены на ПЭВП с молекулярной массой 200 000. Бруски квадратного сечения ($5 \times 5 \text{ мм}^2$) изотропного материала растягивали при температуре 80° со скоростью 20 $\text{мм}/\text{мин}$ на 1000%. После вытяжки сечение образца уменьшалось до $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$. Отжиг, частичное плавление и кристаллизацию ориентированных образцов ПЭВП при постоянной длине проводили в печке, снабженной устройством