УДК 541(64+15):539.3

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАДИОЛИЗА НА ПРОЧНОСТЬ ВОЛОКОН ПОЛИЭТИЛЕНА

Паразуллаев Е. Е., Томашевский Э. Е.

Облучение полимеров в условиях низких температур, когда химические реакции являются заторможенными, позволяет создавать большие концентрации активных промежуточных частиц. Это открывает возможности для изучения относительной роли различных стадий радиационно-химических процессов в изменении прочностных свойств полимеров. В настоящей работе исследовано влияние низкотемпературного радиолиза на прочность волокон ПЭ.

Исследовали образцы из ориентированных высокопрочных волокон. Образцы облучали в ненагруженном состоянии при температуре жидкого азота. Источник излучения – рентгеновская трубка с медным антикатодом. Облучение проводили через стенку пенопластового дьюара, уровень азота в котором поддерживали автоматически. Мощность поглощенной дозы составляла ~1 Мрад/ч. О степени радиационного повреждения судили по образованию свободных радикалов, регистрировавшихся методом ЭПР.

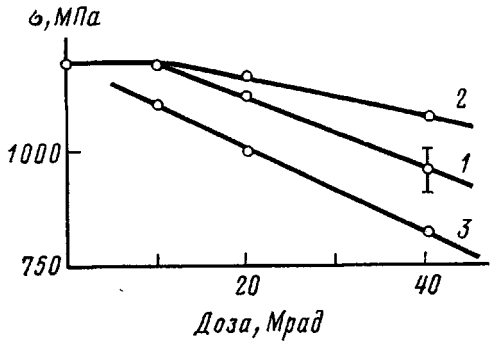

Рис. 1

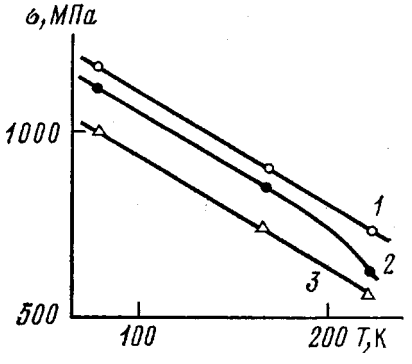

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость прочности волокон ПЭ от дозы облучения при 77К сразу после облучения (*1*), после отбеливания (*2*) и после прогревания (*3*)

Рис. 2. Температурная зависимость прочности необлученных (*1*) и облученных (*2*, *3*) волокон ПЭ

Механические испытания облученных образцов проводили при низких температурах в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью, при этом записывали диаграмму нагружения до разрыва. Образцы из нити ПЭ, состоявшей из 18 волокон общим сечением 0,012 мм², имели длину 40 мм; облучаемая центральная часть составляла 10 мм. При испытании на прочность образцы помещали непосредственно в жидкий азот или в охлажденный изооктан, который применяли в качестве инертной термостатирующей жидкости.

Механические испытания облученных и необлученных волокон при 77 К показали следующее: необлученные волокна при нагружении в жидком азоте разрываются вблизи держателей в местах заделки образцов, являющихся концентраторами напряжений; при достаточном повреждении центральной части образцов вследствие облучения место разрыва перемещается в зону облучения и образцы разрываются в центре; при дальнейшем увеличении дозы облучения происходит уменьшение прочности волокон ПЭ.

Полученные результаты приведены на рис. 1. По оси ординат отложено значение разрывного напряжения σ, по оси абсцисс — поглощенная доза

излучения D, рассчитанная по концентрации зарегистрированных радикалов. Кривая *1* относится к образцам, испытанным сразу после облучения и содержащим первичные продукты радиолиза: свободные радикалы и стабилизированные заряды. Чтобы разделить влияние на прочность нейтральных и заряженных продуктов радиолиза, часть образцов была отбелена перед испытанием светом лампы накаливания, приводящим к рекомбинации зарядов. Полученные для этих образцов данные (рис. 1, кривая *2*) свидетельствуют о том, что отбеливание приводит к некоторому восстановлению прочности, потерянной при облучении. Этот результат означает, что уменьшение прочности волокон ПЭ зависит от образования и накопления как нейтральных, так и заряженных продуктов радиолиза.

Можно предполагать, что причиной уменьшения прочности волокон является ослабление химических связей в макрорадикалах и макроионах, образовавшихся при облучении полимера. Под действием растягивающих напряжений такие связи будут разрываться раньше обычных. В случае «радикализованной» макромолекулы следует ожидать ее разрыва по связи С—С, находящейся в β-положении к неспаренному электрону в «срединном» радикале

$$—CH_2—\dot{C}H—CH_2—CH_2— \xrightarrow{\sigma} —CH_2—CH=CH_2 + \dot{C}H_2—CH_2—,$$

в случае ионизованной макромолекулы по одноэлектронной связи С—С

$$—CH_2—CH_2.^{+}CH_2—CH_2— \xrightarrow{\sigma} —\dot{C}H_2—\dot{C}H_2 + \overset{+}{C}H_2—CH_2—$$

Влияние ослабленных связей на прочность полимера должно быть тем больше, чем выше концентрация радикалов и ионов. Представив данные об изменении прочности отбеленных волокон в функции от концентрации радикалов $c_р$, определенной методом ЭПР, можно оценить эффект относительного падения прочности, приходящейся на каждый образовавшийся срединный радикал. Эта величина оказалась равной

$$\frac{\Delta\sigma_р}{\sigma_0} \cdot \frac{1}{\Delta c_р} \simeq 10^{-21} \text{ см}^3$$

Концентрации заряженных частиц $c_з$ в облученных образцах ПЭ нам не известны. Считается, что концентрация макроионов в ~10 раз меньше, чем концентрация макрорадикалов [1]. В таком случае эффект уменьшения прочности от заряженных продуктов радиолиза, определенный по разности $\Delta\sigma_з$ между прочностями неотбеленных и отбеленных образцов составит величину порядка

$$\frac{\Delta\sigma_з}{\sigma_0} \cdot \frac{1}{\Delta c_з} \simeq 10^{-20} \text{ см}^3$$

Рекомбинация заряженных частиц при отбеливании восстанавливает поврежденные связи в макроионах и повышает прочность облученного полимера. В противоположность этому прогревание облученных образцов на воздухе и их выдерживание при комнатной температуре, приводящее к гибели всех продуктов радиолиза, включая свободные радикалы, вызывает дополнительное падение прочности (рис. 1, кривая *3*). Этот результат показывает, что при повышении температуры основную роль играют вторичные свободнорадикальные химические процессы деструктивного характера.

Влияние вторичных процессов проявляется также в температурной зависимости прочности. На рис. 2 показана зависимость прочности от температуры при времени нагружения образцов до разрыва ~2 мин для необлученных волокон ПЭ (кривая *1*); для облученных волокон, испытывавшихся без предварительного размораживания (эти образцы содержали $5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ радикалов (кривая *2*)) и для облучения той же дозой волокон,

которые перед испытанием были прогреты на воздухе до полной гибели радикалов (кривая *3*).

Как видно, при всех температурах прочность облученного полимера меньше, чем необлученного. Сравнение кривых *1* и *2* свидетельствует о том, что разница в прочности между облученным и необлученным полимером увеличивается, когда температура испытания достигает −50° и становится возможным протекание интенсивных радикальных реакций в нагруженных образцах. Из данных, полученных методом ЭПР, следует, что в процессе испытания облученных волокон в охлажденном изооктане при −50° происходит рекомбинация 20–30% свободных радикалов, причем растягивающие напряжения стимулируют радикальные реакции. Если облученные образцы прогреть до полной гибели радикалов, то различие в прочности еще более возрастает и сохраняется при всех температурах испытания (кривая *3*).

Сильное влияние на изменение прочностных свойств полимеров оказывает температура облучения [2]. Опыты, проведенные с волокнами ПЭ, облученными при комнатной температуре в атмосфере гелия и на воздухе, показали, что наибольшее ухудшение механических характеристик ПЭ происходит при облучении на воздухе, что связано с окислительной деструкцией полимера.

Сравнительно небольшой эффект уменьшения прочности ПЭ вследствие низкотемпературного радиолиза, по-видимому, объясняется тем, что механический разрыв макромолекул по ослабленным связям возможен только тогда, когда созданные облучением ослабленные связи случайно попадают в области, где возникают локальные перенапряжения при нагружении полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И.* ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, гл. 2.
2. *Махлис Ф. А.* Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972, с. 297.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
21.VII.1980

УДК 541.64:542.952:547.39

ПЛАЗМОИНИЦИИРОВАННАЯ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, СОРБИРОВАННОГО НА ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Пономарев А. Н., Крицкая Д. А.

Модифицирование многих полимерных материалов и изделий путем прививки на их поверхность новых полимеров исследуется довольно широко. Таким путем можно существенно изменять поверхностные свойства исходных полимеров (смачивание, адгезию к другим материалам, коэффициент трения и износостойкость), создавать новые типы материалов. Цетлиным и сотр. [1–3] в течение многих лет исследуется радиационная газофазная прививочная полимеризация различных мономеров на твердые неорганические и полимерные подложки как метод модифицирования материалов.

Однако в ряде случаев для подобных целей технологически удобнее и перспективнее использовать плазму газового разряда вместо глубоко проникающих излучений (γ-излучения, пучков ускоренных электронов) [4, 5]. При непосредственном воздействии такой плазмы на твердые