

УДК 541(64+515+15):539.2

**О СВЯЗИ СТРУКТУРЫ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ С ОСОБЕННОСТЯМИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ
РАДИКАЛОВ, ОБРАЗОВАННЫХ γ -ОБЛУЧЕНИЕМ**

***Максимов В. Л., Пукшанский М. Д., Хайкин С. Я.,
Агнивцева Т. Г.***

Методом ЭПР изучено окисление первичных радикалов, образованных γ -облучением в поливинилиденфториде и полизтилене. Установлено, что в них лишь часть первичных алкильных радикалов может окисляться с образованием перекисных радикалов. В поливинилиденфториде обнаружены радикалы трех типов: стабильные неокисляемые фторалкильные, стабильные перекисные и нестабильные перекисные радикалы. Высказано предположение, что они локализованы соответственно внутри кристаллитов, на их поверхности и в аморфных областях полимера, при этом соотношение концентраций стабильных перекисных и алкильных радикалов является мерой удельной поверхности кристаллитов. Показано, что это отношение для поливинилиденфторида постоянно во времени и зависит от структуры образца, изменяясь при ориентационной вытяжке, термообработке и ударной нагрузке полимера. Установлено, что образцы полизтилена высокой и низкой плотности характеризуются различными величинами этого отношения.

Первичные свободные радикалы, образующиеся в полимерах под действием ионизирующих излучений, легко окисляются атмосферным кислородом до перекисных радикалов [1, 2]. Кинетика накопления перекисных радикалов в облученном образце определяется скоростью диффузии кислорода, а также скоростями гибели первичных и образующихся перекисных радикалов. В аморфно-кристаллических полимерах эти скорости для кристаллических и аморфных областей значительно различаются. Можно ожидать, что изучение кинетики образования и гибели перекисных радикалов позволит получить информацию о надмолекулярной структуре аморфно-кристаллических полимеров.

Объектами исследования выбраны два типичных представителя полимеров этого класса — поливинилиденфторид (ПВДФ Ф-2, ТУ П-216-69) и полизтилен (ПЭНПм, 10803-020 ГОСТ 16337-70; ПЭВПм, 20808-024 ГОСТ 16338-70). Пленки толщиной 20–100 мкм, полученные экструзией (ПВДФ) или прессованием (ПЭ), подвергали воздействию γ -излучения изотопа ^{60}Co до доз 0,05–1 МГр при мощности дозы 0,01 МГр/ч. Тип и концентрацию свободных радикалов определяли методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1301. Спектры ЭПР облученных образцов регистрировали при мощности СВЧ-излучения около 10 мВт. Отношение концентраций перекисных и алкильных радикалов выражали как отношение площадей под спектрами ЭПР соответствующих радикалов; площади определяли графическим разделением накладывающихся первых производных сигналов ЭПР и последующим графическим двойным интегрированием этих производных.

Облучение ПВДФ при -78° приводит к образованию радикалов, спектр ЭПР которых приведен на рис. 1. Он характеризуется слаборазрешенной сверхтонкой структурой, расстояние между крайними ее компонентами составляет 210 Э. Аналогичные спектры получены в работе [3] на порошкообразных и пленочных образцах ПВДФ, облученных в вакууме при -196° , а затем выдержаных в вакууме при -78° или при комнатной температуре. Проведенный в работе [3] анализ подобных спектров для ориентированных пленок ПВДФ при различных ориентациях образца в магнитном поле позволил отнести их к фторалкильным радикалам типа $-\text{CH}_2\text{CFCH}_2-$.

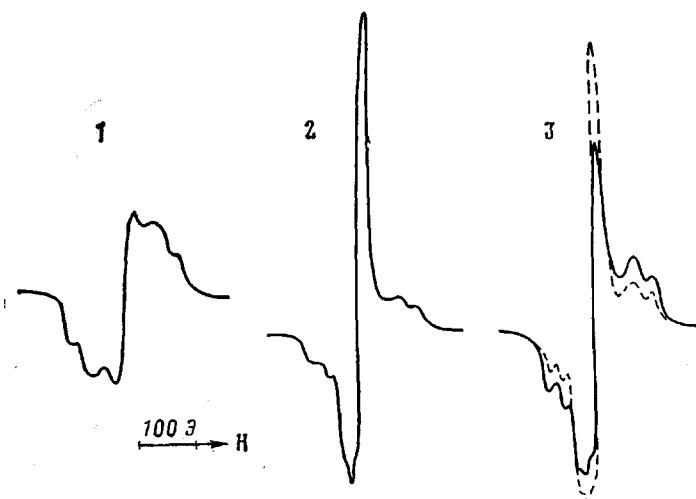


Рис. 1. Спектры ЭПР пленки ПВДФ толщиной 50 мкм, γ -облученной при -78° до дозы 0,1 МГр: 1 — спектры зарегистрированы при -78° до размораживания пленки, 2 — при комнатной температуре через 40 мин выдержки на воздухе, 3 — при комнатной температуре через $5 \cdot 10^3$ ч выдержки на воздухе (сплошная линия) и после действия ударной нагрузки (штриховая)

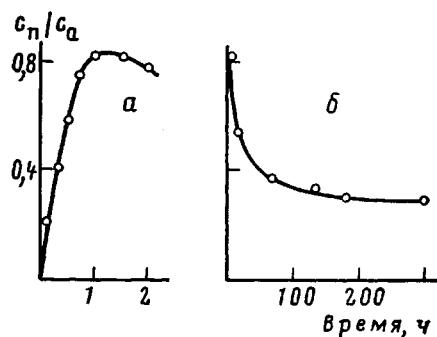


Рис. 2. Зависимость от времени отношения концентраций перекисных и алкильных радикалов в γ -облученной при -78° пленке ПВДФ после ее размораживания на воздухе: а — начало кинетики, б — общий вид. Толщина пленки 30 мкм, доза облучения 0,1 МГр

Нагревание на воздухе до комнатной температуры пленки ПВДФ с фторалкильными радикалами, облученной при -78° , резко изменяет спектр ЭПР за счет наложения на исходный спектр фторалкильных радикалов спектра перекисных радикалов (рис. 1, спектр 2), что свидетельствует об окислении первых. При комнатной температуре в течение первых 30–60 мин (в зависимости от толщины пленки) происходит быстрое уменьшение концентрации фторалкильных радикалов C_a и увеличение концентрации перекисных C_n , при этом суммарная концентрация радикалов остается почти неизменной. На этом этапе окисляется около половины первичных радикалов. В дальнейшем концентрации радикалов обоих типов медленно уменьшаются, причем скорость гибели перекисных радикалов вначале значительно больше: 70–80% их гибнет в течение недели. Однако часть перекисных и фторалкильных радикалов обладает очень высокой стабильностью, так что даже спустя год не происходит ни полного окисления фторалкильных, ни полной гибели перекисных радикалов.

Проследим за кинетикой изменения отношения C_n/C_a . Пройдя через максимум в течение первого часа после размораживания, это отношение через 100–200 ч достигает постоянной величины и в дальнейшем не меняется (рис. 2). Равновесное значение C_n/C_a не зависит от дозы облучения вплоть до доз 0,1–0,15 МГр.

Таким образом, в ПВДФ при комнатной температуре не происходит полного окисления образованных γ -облучением фторалкильных радикалов. Неокисляемые фторалкильные радикалы обладают высокой стабильностью (время жизни несколько месяцев). Перекисные радикалы разделяются на нестабильные и стабильные (время жизни несколько суток и несколько месяцев соответственно).

В работе [3] на образцах ориентированных пленок ПВДФ установлено, что спектр ЭПР нестабильных перекисных радикалов не зависит от ориентации образца в магнитном поле, а спектр стабильных — зависит. Исходя из этого сделан вывод о локализации нестабильных перекисных радикалов в неупорядоченных, аморфных областях ПВДФ, а стабильных — в упорядоченных, кристаллических областях. Появление перекисных радикалов в кристаллических областях ПВДФ интерпретировано авторами работы [3] как проникновение кислорода внутрь кристаллитов, что позволяет судить о проницаемости кристаллитов ПВДФ для кислорода. Однако проведенное в течение года наблюдение показало, что за это время соотношение концентраций перекисных и алкильных радикалов в ПВДФ, установившееся через 100–200 ч, не изменяется; происходит лишь медленное уменьшение концентрации тех и других радикалов (период полуисчезновения около полугода).

Таким образом, кристаллиты ПВДФ непроницаемы для кислорода. Очевидно, неокисляемые фторалкильные радикалы локализованы внутри кристаллитов. У стабильных перекисных радикалов время жизни то же, что и у неокисляемых фторалкильных (отношение $C_{\text{п}}/C_{\text{а}}$ постоянно). Вероятно, стабильные перекисные радикалы находятся в областях с молекулярной подвижностью, характерной для кристаллитов, однако эти области доступны для кислорода. Такими областями, по-видимому, являются наружные, поверхностные молекулярные слои кристаллитов (1–2 слоя).

Если стабильные перекисные радикалы локализованы в тонких поверхностных слоях кристаллитов, а стабильные фторалкильные — внутри, то отношение концентраций этих радикалов пропорционально отношению поверхности и объема кристаллитов, т. е. их удельной поверхности.

Прямой проверкой сделанного предположения может служить сопоставление равновесных значений $C_{\text{п}}/C_{\text{а}}$ для серии образцов, заведомо отличающихся величиной удельной поверхности кристаллитов. Ее изменение достигается механическим, тепловым и другими воздействиями на образец, приводящими к изменению размеров, формы и дефектности кристаллических областей. Одно из них — ориентационная вытяжка материала. Как видно из таблицы, для ПВДФ четко различаются равновесные значения $C_{\text{п}}/C_{\text{а}}$ для образцов с разной степенью ориентации, характеризуемой в данном случае дихроичным отношением для ИК-полосы поглощения при 977 см^{-1} .

Пленки ПВДФ закаляли и отжигали быстрым (в жидким азоте) и медленным (в термостате) охлаждением нагретых до 180° образцов. Закалка привела к уменьшению степени кристалличности, определенной методом Изменение равновесного значения $C_{\text{п}}/C_{\text{а}}$ при изменении надмолекулярной структуры ПВДФ

Способ изменения структуры полимера	Характеристика пленки *	$C_{\text{п}}/C_{\text{а}}$
Ориентационная вытяжка	$R=1,4$	$0,16 \pm 0,01$
	$R=1,8$	$0,22 \pm 0,01$
	$R=9,3$	$0,46 \pm 0,02$
Термообработка	Исходная	$0,22 \pm 0,01$
	Отожженная	$0,17 \pm 0,01$
	Закаленная	$0,35 \pm 0,02$
Ударная нагрузка	Исходная	$0,22 \pm 0,01$
	Нагруженная	$0,35 \pm 0,01$

* R — дихроичное отношение полосы 977 см^{-1} .

рентгеноструктурного анализа по методике [5], с 50 до 36%, а также к расширению кристаллических рефлексов дифрактограммы, что свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов. В результате закалки равновесное значение C_n/C_a возросло, что соответствует увеличению удельной поверхности кристаллитов вследствие уменьшения их размеров (таблица).

При комнатной температуре до облучения пленку ПВДФ подвергали действию ударной нагрузки величиной $\sim 10^9$ Н/м². На рис. 3 сопоставлены ИК-спектры поглощения исходного и подвергнутого действию нагрузки образцов. Действие нагрузки приводит к резкому уменьшению интенсивности полос 762, 798 и 980 см⁻¹, относящихся к кристаллическим

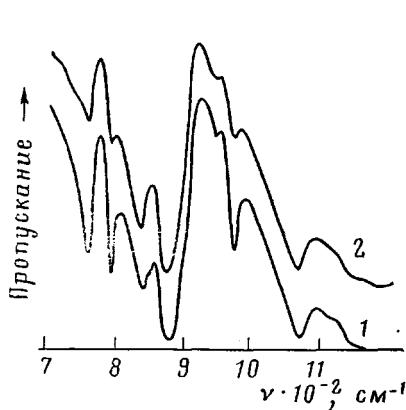


Рис. 3. ИК-спектры пленки ПВДФ толщиной 30 мкм: 1 – исходная, 2 – подвергнутая действию ударной нагрузки

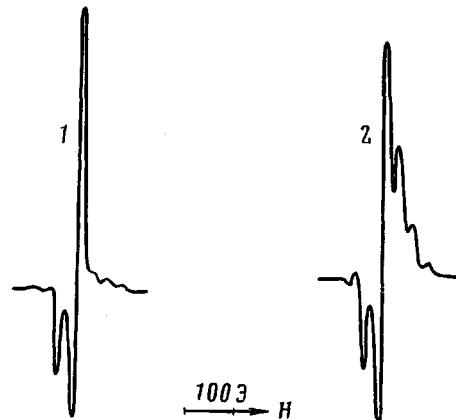


Рис. 4. Спектры ЭПР при -196° пленок ПЭНП (1) и ПЭВП (2) толщиной 50 мкм

областям [4]. Это свидетельствует об уменьшении объемной доли и размеров кристаллических областей. После облучения подвергнутого ударной нагрузке образца равновесное значение C_n/C_a выше, чем для исходного образца (таблица), что объясняется ростом удельной поверхности кристаллитов вследствие их разрушения ударной нагрузкой. В данном случае после действия нагрузки на предварительно облученный и выдержаный на воздухе образец можно ожидать превращения части стабильных фторалкильных радикалов, находящихся в разрушенных кристаллитах и оказавшихся доступными для кислорода, в перекисные радикалы. Как видно из рис. 1 (спектр 3), концентрация фторалкильных радикалов уменьшается, а перекисных – растет. Это подтверждает вывод о непроницаемости для кислорода кристаллитов ПВДФ.

По-видимому, выводы, полученные для ПВДФ, справедливы и для других аморфно-кристаллических полимеров, в которых кристаллические области либо непроницаемы для кислорода, либо их проницаемость много меньше проницаемости аморфных областей.

На рис. 4 приведены снятые при -196° спектры ЭПР радикалов в пленках ПЭ высокой и низкой плотности, облученных до дозы 0,05 МГр на воздухе и при -78° , а затем выдержанных при комнатной температуре в течение 1 ч. Они представляют собой наложение спектров алкильных и перекисных радикалов. Сопоставление спектров образцов, выдержанных при комнатной температуре разное время, показало, что в пленках ПЭ после их размораживания изменения отношения C_n/C_a аналогичны наблюдаемым для ПВДФ, однако происходят значительно быстрее. Так, равновесное отношение C_n/C_a , характеризующее удельную поверхность кристаллитов, устанавливается через 40–50 мин. Как видно из рис. 4, для ПЭНП оно значительно больше, чем для ПЭВП, что согласуется с меньшими размерами и совершенством кристаллитов в ПЭНП.

Таким образом, проведенное исследование пост-радиационного окисления макрорадикалов в аморфно-кристаллических полимерах ПВДФ и ПЭ показало, что для них характерно разделение радикалов на неокисляемые,

окисляемые стабильные и окисляемые нестабильные. Эти радикалы локализованы соответственно внутри кристаллитов, на их поверхности и в аморфных областях полимера. Равновесное отношение концентраций окисленных и неокисленных радикалов является мерой удельной поверхности кристаллитов, что подтверждается изменением этого отношения при изменении надмолекулярной структуры полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пудов В. С., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1970, т. 39, № 1, с. 130.
2. Ranby B., Rabek J. F. ESR spectroscopy in Polymer Research. Berlin: Springer, 1977, p. 254.
3. Seguchi T., Makuuchi K., Suwa T., Tamura N., Abe T., Takeshita M. J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Industr. Chem., 1974, № 7, p. 1309.
4. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Деханта И. М.: Химия, 1976, с. 253.
5. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 19.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
1.III.1983

ON THE RELATION OF THE STRUCTURE OF AMORPHOUS-CRYSTALLINE POLYMERS WITH FEATURES OF OXIDATION OF POLYMER RADICALS FORMED UNDER γ -IRRADIATION

Maksimov V. L., Pukshanskii M. D., Khaikin S. Ya., Agnivtseva T. G.

Summary

Oxidation of primary radicals formed under γ -irradiation in polyvinylidene fluoride and polyethylene has been studied by ESR method. Only some part of primary alkyl radicals is shown to be oxidized with the formation of peroxide radicals. In polyvinylidene fluoride the radicals of three types have been found: stable unoxidizable fluoralkyl, stable peroxide and unstable peroxide radicals. Their localization inside crystallites, on their surface and in amorphous regions of a polymer accordingly is assumed. The ratio of concentrations of stable peroxide and alkyl radicals is a measure of specific surface of crystallites. This ratio for polyvinylidene fluoride is shown to be constant in time and dependent on the structure of a sample being changed under orientational stretching, thermal treatment and impact load of the polymer. The samples of HDPE and LDPE are shown to have different values of this ratio.