

УДК 541.64:542.943

**ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ
ПРИ ОЗОНOKИСЛОРОДНОМ ОКИСЛЕНИИ
В ПОЛЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛ**

Блинов Н. Н., Попов А. А., Комова Н. Н., Заиков Г. Е.

Исследовано изменение кривых ММР полиэтилена высокой плотности с $\lambda=7,5$ при озонокислородном окислении в режиме $\sigma=\text{const}$. Показано, что при озонном окислении механическая нагрузка активирует процессы сшивания и деструкции макроцепей. Наблюдаемые эффекты объяснены с позиций представлений об ускоряющем влиянии растягивающих напряжений на реакции с изменением гибридизации реакционного центра из состояния sp^3 в состояние sp^2 . С помощью уравнения, описывающего изменение ММР при инициированном окислении полиолефинов, оценены число сшивок и разрывов на 1 моль поглощенного O_3 . Выявлен диапазон напряжений, при котором полимерный образец преимущественно сшивается.

В проблеме старения и стабилизации полимеров весьма актуально изучение свойств полимеров в экстремальных условиях, например, при одновременном воздействии агрессивной среды и механических напряжений. Здесь наряду с выяснением общего механизма деструкции высокомолекулярных соединений важную роль играет исследование изменений структурных параметров полимера. Одним из важнейших параметров, определяющих механические свойства полимеров, является ММР [1–4]. Однако несмотря на большую важность изучения ММР в процессах деструкции и то обстоятельство, что к настоящему времени разработаны достаточно надежные методы определения ММР высокомолекулярных соединений [5, 6], исследования в этой области находятся лишь в начале своего развития. Кроме теоретических работ Сэйто [7, 8] измерения ММР при инициированном окислении полиолефинов проведены в нескольких экспериментальных работах [9–11].

В настоящей работе изучали изменение ММР ориентированного ПЭ высокой плотности (ПЭВП) в атмосфере озонокислородной смеси при различных растягивающих напряжениях. Интерес к озонному старению обусловлен, во-первых, высокой агрессивностью озона и его постоянным присутствием в атмосфере, во-вторых, практической важностью реакций озона с органическими соединениями и, в-третьих, возможностью проводить процесс окисления при относительно низких температурах, при которых достижимы значительные нагрузки.

Снимали ММР исходных (неокисленных) образцов и образцов, окисленных озонокислородной смесью в течение 1 и 5 ч при 15° и при заданном и постоянном в течение опыта растягивающем напряжении. Растягивающие напряжения создавали с помощью устройства, описанного в работе [12]. Концентрацию озона в смеси регистрировали спектрофотометрически; она составляла 0,7 и 1,5 моль/м³. ММР образцов ПЭ определяли методом температурного осаждения [6]. Количество поглощенного O_3 на 1 моль полимера составляло для 15° и $[O_3]=0,7$ моль/м³ величину $Q=0,75 \cdot 10^{-4} m_0 t_0$, а для $[O_3]=1,5$ моль/м³ $Q=1,6 \cdot 10^{-4} m_0 t_0$, где m_0 – масса навески, t_0 – время поглощения. Масса навески во всех случаях была одинаковой и составляла $1,5 \cdot 10^{-6}$ кг. Образцы ПЭВП с числом разветвлений 0,3–0,5 на 1000 С и $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 2$ прессовали из гранул при давлении $2 \cdot 10^7$ Па при 165°. Ориентацию осуществляли методом локального нагревания при 90°. Кратность вытяжки λ составляла 7,5. Все измерения проводили в кинетической области, для которой диффузия газа не лимитирует процесс окисления (толщина исследуемых образцов во всех случаях не превышала $20 \cdot 10^{-6}$ м [10]). Экспериментальная ошибка при окислении составляла 25%.

На рис. 1 представлены интегральные кривые ММР для исходного неокисленного и ненапряженного образца 1 и для образцов, окислявшихся при различных напряжениях (кривые 2–6) в течение 1 ч. В отсутствие напряжения озонокислородное окисление приводит к деструкции полимерного образца: высокомолекулярная часть кривой 2 смещается в сторону более низких значений ММ. Кривые ММР образцов, окисленных при небольших напряжениях, оказываются смещенными к исходной кри-

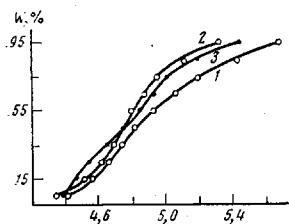


Рис. 1

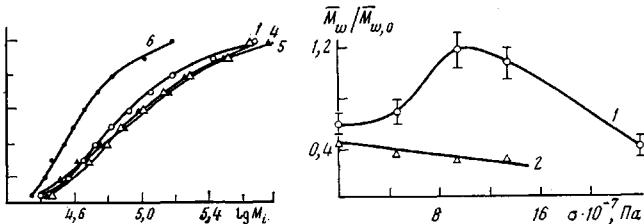


Рис. 2

Рис. 1. Интегральные кривые ММР ПЭВП ($\lambda=7,5$): 1 – исходный неокисленный образец; 2–6 – образцы, окисленные озонокислородной смесью при 15° в течение 1 ч и $[O_3]=0,7$ моль/м³. $\sigma \cdot 10^{-7}=0$ (2), 4,7 (3), 8,5 (4), 13,5 (5) и 24,0 Па (6)

Рис. 2. Зависимость относительной средневесовой ММ от напряжения для образцов ПЭВП ($\lambda=7,5$), окисленного озонокислородной смесью при 15° и $[O_3]=0,7$ моль/м³. Продолжительность окисления 1 (1) и 5 (2) ч

вой 1. При напряжении $24 \cdot 10^7$ Па соответствующая кривая характеризует ММР наиболее низкомолекулярных фракций. Такой ход кривых свидетельствует либо о том, что окисление полимера в напряженном состоянии сопровождается конкурирующими реакциями сшивания и деструкции макромолекул, либо об увеличении сопротивляемости ПЭВП к окислению с ростом σ на начальном этапе и затем к понижению сопротивляемости при больших напряжениях. В последнем случае рис. 1 можно было бы объяснить простым понижением, а затем увеличением деструкции при увеличении σ . Однако реакции сшивания имеют место. На рис. 2 представлена зависимость относительной средневесовой ММ, рассчитанной из кривых ММР, от напряжения (кривая 1, \bar{M}_{w0} – средневесовая молекулярная масса неокисленного, ненапряженного образца). Видно, что при $8 \cdot 10^7$ Па < σ < $15 \cdot 10^7$ Па средняя ММ окисленных образцов оказывается выше \bar{M}_{w0} для исходного неокисленного образца. Кроме того, в работе [10] было обнаружено упрочнение ориентированного образца ПЭВП при окислении озонокислородной смесью в напряженном состоянии. Изменение же сопротивляемости полиолефинов к окислению происходит при изменении кратности вытяжки λ . Известно, что скорость окисления падает с ее ростом [13]. При увеличении напряжения σ ориентированного образца скорость окисления растет [4].

Таким образом, перечисленные выше соображения и экспериментальные данные дают основание полагать, что озонокислородное окисление ПЭВП сопровождается одновременным протеканием деструкции и сшивания, причем соотношение интенсивностей этих процессов зависит от приложенного к образцу напряжения. При больших временах окисления (рис. 2, кривая 2 и рис. 3, а) картина меняется, приложенное напряжение с самого начала способствует деструкции ПЭВП: кривые ММР смещаются в сторону низкомолекулярных фракций с увеличением напряжения. Для того чтобы оценить вклад мономолекулярного разрыва цепей под воздействием напряжения в отсутствие озона, мы определили ММР образца ПЭВП, выдержанного под напряжением $17 \cdot 10^7$ Па в течение 5 ч на воздухе. Соответствующая кривая (рис. 3, б) практически полностью совпадает с кривой исходного образца. По литературным данным [14], для ПЭВП из зависимости числа молекулярных разрывов от относительного удли-

нения ε можно выделить две области: область 1, где разрывы не регистрируются ($\varepsilon \leq 13\%$), и область 2 ($\varepsilon > 13\%$), где число разрывов велико и растет линейно с ростом относительного удлинения. В нашем случае при 15° конечное относительное удлинение не превышало 5%, поэтому, в согласии с данными работы [14], и не следует ожидать появления разрывов от механического нагружения. Следовательно, наблюдаемое смещение кривых ММР по сравнению с исходным образцом определяется химиче-

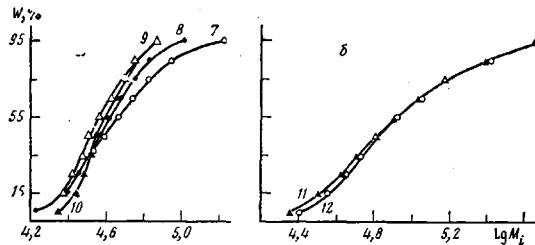


Рис. 3

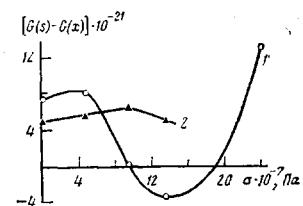


Рис. 4

Рис. 3. Кривые ММР ПЭВП с $\lambda=7,5$. а: окислен при 15° в течение 5 ч при $[O_3]=0,7$ моль/м³; $\sigma \cdot 10^{-7}=0$ (7), 4,7 (8), 8,5 (9) и 13,5 (10); б: 11 – исходный неокисленный образец; 12 – образец, выдержаный при напряжении $17 \cdot 10^7$ Па в течение 5 ч на воздухе

Рис. 4. Зависимость разности чисел разрывов и сшивок от напряжения в образцах ПЭВП с $\lambda=7,5$, окисленных озонокислородной смесью. $[O_3]=0,7$ моль/м³, время окисления 1 (1) и 5 ч (2)

скими процессами, протекающими при озонном воздействии, а скорость этих процессов зависит от величины приложенного напряжения.

Из данных ММР можно пытаться оценить число разрывов и число сшивок макромолекул. Предположим, что в результате поглощения некоторого количества молей озона Q (или дозы D какого-либо вида энергии) полимером происходят только разрывы макромолекул. Тогда число макромолекул полимера после поглощения Q молей озона (или дозы излучения D) в навеске массы m_0 можно выразить

$$P = \frac{m_0 N_A}{\bar{M}_{n,Q} \cdot 10^{-3}} \quad (1)$$

Начальное число макромолекул в навеске m_0 будет

$$P_0 = \frac{m_0 N_A}{\bar{M}_{n_0} \cdot 10^{-3}} \quad (2)$$

Здесь N_A – число Авогадро, \bar{M}_{n_0} и $\bar{M}_{n,Q}$ – среднечисленная молекулярная масса до и после поглощения Q молей озона соответственно. Предполагая, что разрывы происходят только в результате поглощения озона (или радиационной энергии), можно записать

$$\frac{m_0 N_A}{\bar{M}_{n,Q} \cdot 10^{-3}} = \frac{m_0 N_A}{\bar{M}_{n_0} \cdot 10^{-3}} + G(s)Q, \quad (3)$$

где $G(s)$ – число разрывов на 1 моль поглощенного O_3 (в радиационной химии на 100 эВ поглощенной энергии). Перепишем уравнение (3) в виде

$$\frac{1}{\bar{M}_{n,Q}} = \frac{1}{\bar{M}_{n_0}} + \frac{G(s)Q}{m_0 N_A \cdot 10^3} \quad (4)$$

Если в системе кроме разрывов происходят и сшивки макромолекул, можно записать

$$\frac{1}{\bar{M}_{n_Q}} = \frac{1}{\bar{M}_{n_0}} + (G(s) - G(x)) \cdot \frac{Q}{m_0 N_A \cdot 10^3}, \quad (5)$$

где $G(x)$ – число сшивок на 1 моль поглощенного озона. Из уравнения

(5) можно оценить разницу между числом сшивок и числом разрывов, если известны величины \bar{M}_{wQ} , \bar{M}_{n0} , Q и m_0 , но нельзя получить отдельно $G(s)$ и $G(x)$. Для того чтобы это сделать, необходимо записать выражение, аналогичное (5), для средневесовой молекулярной массы полимера.

Введем следующие предположения: 1) полимер построен из молекул одного типа; 2) разрывы и спивки цепей происходят случайным образом. Первое предположение, очевидно, выполняется для линейного ПЭВП. Применимость второго предположения следует обсудить. Стого говоря, оно является грубым, поскольку химические связи в полимерах неравноценны. В образце всегда имеются перенапряженные связи, которые реагируют с озоном в первую очередь [15], но таких связей немного — 1–3% [16], поэтому предположение о случайных разрывах полимерной цепи довольно часто используют, например, в радиационном окислении при малой интенсивности излучения [7], хотя приведенное выше замечание по перенапряженным связям справедливо и в случае радиационного окисления. А в теоретических работах это предположение, по существу, единственная возможность получить какие-либо количественные данные. Таким образом, второе предположение вполне оправдано для ненапряженных систем, а более существен вопрос о правомочности этого предположения для полимеров, находящихся в напряженном состоянии. В этом случае перенапряженные связи не исчезают после «выедания» их озоном. Вместо прореагировавших связей тут же возникают новые, поскольку полимерный образец от начала и до конца находится под действием постоянного напряжения σ , т. е. перенапряженные связи имеются в полимере всегда, и с ними озон реагирует в первую очередь. Однако так как в полимере эти связи в любой момент времени имеются в достаточноном количестве и вероятность их появления одинакова по объему полимера, то нам представляется разумным ввести такое предположение для небольших концентраций O_3 , использовавшихся в работе.

Приняв оба предположения для случая, когда имеют место только разрывы цепи, можно записать уравнение, описывающее изменение ММР линейных макромолекул с количеством поглощенного озона (или дозой поглощенной энергии) [8]

$$\frac{\partial W(P, y)}{\partial y} = -PW(P, y) + 2P \int_p^{\infty} \frac{W(l, y)}{l} dl, \quad (6)$$

где P — степень полимеризации молекулы; y — число разрывов в полимере после поглощения Q молей озона (или дозы D радиационной энергии); $W(P, y)$ — весовая фракция макромолекул со степенью полимеризации P после y разрывов; l — степень полимеризации тех молекул, которые распались и имеют теперь длину цепи P . Уравнение (6) показывает, что изменение $W(P, y)$ при увеличении количества поглощенного O_3 определяется двумя слагаемыми. Первое из них означает уменьшение $W(P, y)$ пропорционально степени полимеризации и весу фракции для молекул со степенью полимеризации, меньшей или равной P . Второе слагаемое дает увеличение $W(P, y)$ из-за распада тех молекул, которые имеют степень полимеризации $l > P$. По этому уравнению можно рассчитать зависимость средневесовой молекулярной массы \bar{M}_{wQ} от количества поглощенного озона. Типичный результат этих расчетов дается уравнением [8]

$$\frac{\bar{M}_{wQ}}{\bar{M}_{n0}} = \left[uy - 1 + \left(\frac{1+uy}{\beta} \right)^{\beta} \right] \cdot \frac{2\beta}{(1+\beta)(uy)^2}, \quad (7)$$

где \bar{M}_{n0} — начальная средневесовая молекулярная масса; u — средняя степень полимеризации

$$u = \bar{M}_{n0}/m' \quad (8)$$

(m' — масса мономерного звена),

$$y = \frac{G(s)Q}{m_0 N_A \cdot 10^3}, \quad (9)$$

а

$$\beta = \frac{\bar{M}_{n0}}{\bar{M}_{w0} - \bar{M}_{n0}} \quad (10)$$

где β — параметр, характеризующий ширину ММР. Изучаемый в работе ПЭВП имеет $\bar{M}_{w0}/\bar{M}_{n0} \approx 2$ [10], в этом случае параметр β становится равным единице (такое распределение называют наивероятнейшим), и урав-

нение (7) значительно упрощается. С учетом уравнения (9) имеем

$$\frac{1}{\bar{M}_{wQ}} = \frac{1}{\bar{M}_{w0}} + \frac{G(s)}{2} \cdot \frac{Q}{m_0 N_A \cdot 10^3} \quad (11)$$

Для случая, когда сшивка и деструкция протекают одновременно, при наивероятнейшем начальном распределении и предполагая, что разрывы и сшивки происходят по закону случая, вместо выражения (11) можно получить уравнение

$$\frac{1}{\bar{M}_{wQ}} = \frac{1}{\bar{M}_{w0}} + \left(\frac{G(s)}{2} - 2G(x) \right) \cdot \frac{Q}{m_0 N_A \cdot 10^3} \quad (12)$$

Выпишем систему (5), (12)

$$\begin{cases} \frac{1}{\bar{M}_{nQ}} = \frac{1}{\bar{M}_{n0}} + (G(s) - G(x)) \cdot \frac{Q}{m_0 N_A \cdot 10^3} \\ \frac{1}{\bar{M}_{wQ}} = \frac{1}{\bar{M}_{w0}} + \left(\frac{G(s)}{2} - 2G(x) \right) \cdot \frac{Q}{m_0 N_A \cdot 10^3} \end{cases}$$

теперь, при известных величинах \bar{M}_{nQ} , \bar{M}_{n0} , \bar{M}_{wQ} , \bar{M}_{w0} , m_0 , Q мы можем разделить деструкцию и сшивку и определить отдельно $G(x)$ и $G(s)$.

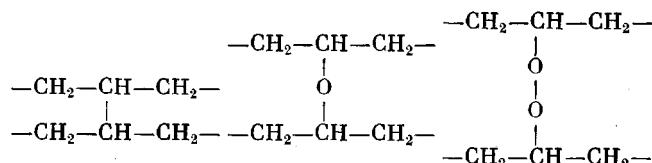
Величины \bar{M}_n и \bar{M}_w определяются из данных ММР по формулам [17]

$$\bar{M}_w = 0,1 \sum_{i=1}^k M_i \quad (13)$$

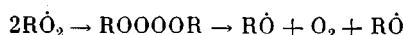
$$\bar{M}_n = \frac{k}{\sum_{i=1}^k 1/M_i}, \quad (14)$$

где k – число фракций, обычно равное 10; M_i – масса i -й фракции. Подставляя эти данные в систему (5) и (12), можно рассчитать для каждой кривой ММР величины \bar{M}_n , \bar{M}_w , $G(s)$, $G(x)$ и величину $v = \bar{M}_w / \bar{M}_n$, так же как и β , характеризующую ширину распределения. Результаты расчетов представлены в таблице и на рис. 4.

Обсудим возможные реакции, приводящие к деструкции и структурированию полимерных цепей. Известно, что в процессе окисления твердых полимеров образуются алкильные, алcoxильные и перекисные радикалы. За распад полимерной цепи ответственны прежде всего алcoxийные радикалы, так как энергия активации распада алкильных радикалов в твердых полимерах очень велика и они распадаются с заметной скоростью лишь выше 300° . Перекисные радикалы изомеризуются со скоростями, близкими к скорости распада гидроперекиси и, по данным Неймана и Денисова, вклад изомеризации в деструкцию полимерных цепей составляет 10% [18]. Как и распад алкильных радикалов, эти реакции протекают при сравнительно высоких температурах. Сшивание макромолекул в присутствии кислорода происходит также с участием радикалов R , RO , RO_2 . При этом образуются структуры типа



Но рекомбинация $RO_2 + RO_2$ не всегда ведет к сшивке, так как промежуточный тетроксид далее распадается



**Расчетные значения \bar{M}_n , \bar{M}_w , $G(x)$, $G(s)$, v ,
определенные для кривых ММР ПЭВР с $\lambda=7,5$**

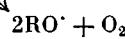
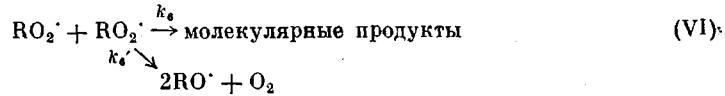
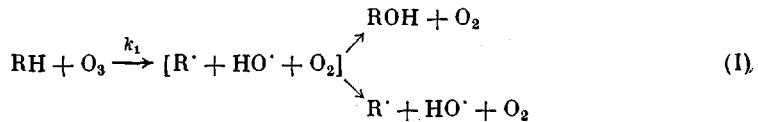
Кривая ММР, №	Время окисле- ния, с	$\sigma \cdot 10^{-7}$, Па	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	v	$G(s) \cdot 10^{-21}$	$G(x) \cdot 10^{-21} *$
[O₃]=0,7 моль/м³							
1	1	0 **	63	129	2,0	—	—
2	1	0	52	77	1,5	7,3	$\ll 1$
3	1	4,7	51	86	1,7	8,1	$\ll 1$
4	1	9,5	67	149	2,2	1,0	0,9
5	1	13,5	70	139	2,0	0,3	3,7
6	1	24,0	46	54	1,2	13	$\ll 1$
7	5	0	37	56	1,5	5	$\ll 1$
8	5	4,7	36	45	1,3	5,5	$\ll 1$
9	5	9,5	33	39	1,2	6,5	$\ll 1$
10	5	13,5	37	42	1,1	5	$\ll 1$
[O₃]=1,5 моль/м³							
11	1	0	49	67	1,4	5,1	$\ll 1$
12	1	5	58	78	1,3	3,2	1,6
13	1	11	51	81	1,6	4,3	$\ll 1$

* Получающиеся при расчете некоторых кривых отрицательные величины $G(x)$ и $G(s)$ в рамках данной схемы следует интерпретировать наоборот, как числа разрывов и сшивок соответственно. Например, если $G(x)=-3,1 \cdot 10^{21}$ и $G(s)=2 \cdot 10^{21}$, это означает, что в системе $G(x) \ll 10^{21}$, а $G(s)=(2+3,1) \cdot 10^{21}=5,1 \cdot 10^{21}$.

** $[O_3]=0$.

Алкоксирадикалы либо рекомбинируют, давая перекисную сшивку, либо распадаются, приводя к деструкции макромолекулы [19]. Если в полимере имеются спиртовые и кислотные функциональные группы, полимер может сшиваться сложноэфирными связями также и по реакции этерификации.

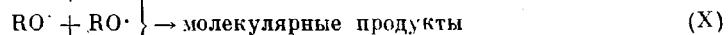
Простейшую схему начальной стадии процесса взаимодействия озона с полиолефинами можно представить в виде [20]



Эту схему необходимо дополнить реакциями деструкции полимерных цепей



а также реакциями сшивания



Чем же можно объяснить зависимости, представленные на рис. 1 и 2? В настоящее время имеются данные об ускоряющем влиянии растягивающих напряжений на те химические реакции, которые сопровождаются перегибридизацией углеродного атома из sp^3 в sp^2 -составление. К таким реакциям относится и реакция (I) [21]. Эта реакция является наиболее медленной стадией при окислении, и увеличение ее скорости с ростом напряжения приводит к ускорению реакций рекомбинации радикалов (IX)–(XI) и реакции (XI). Поскольку скорость распада радикала RO' является мономолекулярным процессом и пропорциональна $[RO']$, а скорость реакций рекомбинации пропорциональна концентрации радикалов во второй степени, ясно, что ускорение реакции окисления вследствие напряжения ускоряет в большей степени реакции рекомбинации макрорадикалов. Этот вывод подтверждается данными таблицы, из которой следует, что число разрывов $G(s)$ на 1 моль поглощенного O_3 , определенное из кривых 2–5 (1 ч окисления) изменяется незначительно с напряжением, а число сшивок $G(x)$ увеличивается приблизительно на порядок при изменении σ от 0 до $13,5 \cdot 10^7$ Па. Однако напряжение увеличивает также скорость распада макромолекул и серединных макрорадикалов

$$k_7 = A_0 \exp(-(U_0 - \gamma\sigma)/RT) \quad [12]$$

$$k_8 = A'_0 \exp(-(U'_0 - \gamma'\sigma)/RT) \quad [22]$$

Выше уже отмечалось, что в условиях эксперимента реакция (VII) практически не протекает, но реакция (VIII) вполне может ускоряться под действием напряжения, поскольку $U'_0 < U_0$ [22], и если скорость реакции рекомбинации радикалов, ответственных за сшивание, пропорциональна концентрации радикалов во второй степени, то скорость распада макрорадикалов экспоненциально зависит от напряжения. Поэтому, несмотря на ускорение сивающих процессов рекомбинации с напряжением на начальном этапе, реакция распада (VIII) в конце концов должна проявиться при больших напряжениях. Это мы и заметили экспериментально. При больших напряжениях деструкция макроцепей превалирует (рис. 1, кривая 6), также падает ММ полимера (рис. 2) для времени окисления 1 ч.

При больших временах окисления (рис. 3, a) в ПЭ накапливается большое число кислородсодержащих функциональных групп, существенно меняется структура полимера. Эти обстоятельства, по-видимому, приводят к тому, что деструкция цепей ПЭВП происходит не только по пути распада радикала RO' . Из расчетных данных для больших времен окисления (таблица) оказывается, что число сшивок $G(x)$ на 1 моль поглощенного озона существенно меньше числа разрывов $G(s)$ для всех σ и $G(s)$ практически не меняется с напряжением. Расчетная схема для числа сшивок и разрывов позволяет определить относительный вклад процессов сшивания и деструкции при определенном значении напряжения. На рис. 4 представлены графики зависимости $G(s) - G(x)$ для двух времен окисления. При окислении в течение 1 ч деструкция преобладает при $\sigma < 9,5 \cdot 10^7$ Па и $\sigma > 19 \cdot 10^7$ Па, а образец преимущественно сшивается в области $9,5 \cdot 10^7$ Па $< \sigma < 19 \cdot 10^7$ Па. При окислении в течение 5 ч при любом из возможных значений напряжения имеем $G(s) \gg G(x)$, что свидетельствует о преобладании деструкции в полимере.

Таким образом обнаружено, что при малом времени окисления ориентированного ПЭВП озонокислородной смесью окисление полимера сопровождается конкурирующими реакциями сшивки макромолекул и распада серединных макрорадикалов. Относительный вклад этих реакций оказался зависимым от напряжения. При больших временах окисления наблюдалась преимущественная деструкция полимера с ростом напряжения. На основе теоретических представлений об изменении ММР линейных полимеров в процессе инициированного окисления рассчитаны числа сшивок и разрывов на 1 моль поглощенного озона. Эти числа позволяют определить относительную долю конкурирующих процессов деструкции и сшивки в процессе окисления при каждом значении напряжения, выяснить диапазон напряжений, при котором в полимере преобладает сшивка. Они хо-

хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Предложена схема реакции, описывающая полученные результаты.

В заключение авторы благодарят З. А. Романову за помощь в работе, а также Б. Э. Крисюка за обсуждение результатов и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеев В. В., Гольдман А. Я., Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Лобанов А. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 378.
2. Карасев А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 6, с. 457.
3. Карпова С. Г., Попов А. А., Привалова Л. Г., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2446.
4. Popov A. A., Blinov N. N., Krisyuk B. E., Zaikov G. E. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 5, p. L13.
5. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2152.
6. Гольдберг В. М., Бельговский И. М., Изюмников А. Л. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 977.
7. Saito O. J. Phys. Soc. Japan, 1958, v. 13, № 2, p. 198.
8. The Radiation Chemistry of Macromolecules. N. Y.: Acad. Press, 1974, v. 1, p. 223.
9. Буняйт-Заде А. А., Каҳраманов Н. Т. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 441.
10. Блинов Н. Н., Карпова С. Г., Попов А. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 12, с. 917.
11. Рапопорт Н. Я., Ношиашвили Л. Ш., Акугин М. С., Шибряева Л. С., Пономарева Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 393.
12. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
13. Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2343.
14. Пахомов П. М., Слуцкер Г. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1072.
15. Крисюк Б. Э., Попов А. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 329.
16. Джалилов Ф. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ-мат. наук. М.: МГПИ, 1982, 23 с.
17. Мур Л. Д., Шулжен Р. М. Кристаллические полиолефины. М.: Химия, 1970, т. 2, с. 55.
18. Пудов В. С., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1970, т. 39, № 1, с. 130.
19. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 201.
20. Крисюк Б. Э. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983. 21 с.
21. Попов А. А., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1178.
22. Деюн Е. В., Манелис Г. Б., Полианичук Е. Б., Смирнов Л. П. Успехи химии, 1980, т. 49, № 8, с. 1574.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
10.X.1983

CHANGE OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE DURING OZONE-OXYGEN OXIDATION IN THE FIELD OF MECHANICAL FORCES

Blinov N. N., Popov A. A., Komova N. N., Zaikov G. Ye.

Summary

The change of MMD curves of HDPE having $\lambda=7.5$ during ozone-oxygen oxidation in the $\sigma=\text{const}$ regime has been studied. For ozone oxidation the mechanical load was shown to promote crosslinking and degradation of macrochains. The effects observed were explained from the viewpoint of concept about accelerating influence of stretching stresses on reactions with the change of hybridization of the reactive centre from sp^3 to sp^2 state. The number of crosslinks and ruptures per one mole of absorbed O_3 were evaluated with the aid of equation describing the change of MMD during initiated oxidation of polyolefines. The range of stresses of presumable crosslinking of a sample was found.