

УДК 541(15+64+515):542.43

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПОСТРАДИАЦИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ЗАХВАЧЕННЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

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

Методом ЭПР изучено пострадиационное окисление захваченных аллильных радикалов в пленках ПЭВП и ПЭНП. Скорость окисления радикалов в кристаллических областях ПЭНП на два порядка выше, чем в ПЭВП, что объясняется большей скоростью диффузии кислорода, обусловленной меньшей плотностью кристаллических областей ПЭНП. В ПЭНП образуются перекисные, а в ПЭВП — окисные радикалы.

Пострадиационное окисление ухудшает эксплуатационные характеристики радиационно-модифицированного ПЭ. Ухудшение физико-механических свойств в пострадиационный период резко проявляется у ПЭВП и незначительно у ПЭНП [1, 2]. Например, различия в стойкости к растрескиванию для радиационно-модифицированных ПЭВП и ПЭНП, по данным работы [2], достигают двух порядков. Причина этих различий до конца не установлена.

Пострадиационная окислительная деструкция полимеров во многом определяется начальной стадией окисления — взаимодействием с кислородом захваченных радикалов. Подробному исследованию окисления захваченных радикалов в ПЭВП посвящен ряд работ [3—5], в то время как ПЭНП изучен в этом отношении недостаточно.

Целью настоящей работы является сравнительное изучение пострадиационного окисления захваченных радикалов в ПЭНП и ПЭВП.

Объектами исследования были ПЭВП марки 20808-024, ПЭНП марки 15303-003 и сополимеры этилена с пропиленом или α -бутиленом при содержании сомономера 3—5 мол. %, синтезированные при низком давлении на катализаторах типа Циглера — Натта.

Пленки полимеров толщиной 200 мкм, полученные прессованием, подвергали воздействию γ -излучения ^{60}Co до доз 0,07—0,56 МГр при мощности дозы 0,01 МГр/ч. Облучение проводили в вакууме при комнатной температуре. Пострадиационное окисление захваченных радикалов изучали методом ЭПР на радиоспектрометре типа «Рубин».

Как известно [3, 5], при облучении ПЭВП в вакууме при комнатной температуре в полимере накапливаются преимущественно аллильные радикалы, спектр ЭПР которых имеет характерную семикомпонентную структуру. Полученные нами спектры ЭПР захваченных радикалов, приведенные на рис. 1, показывают, что и в ПЭНП при облучении в аналогичных условиях накапливаются аллильные радикалы, причем концентрации захваченных радикалов в ПЭВП и ПЭНП после облучения в одинаковых условиях равны.

По данным работы [3], в ПЭВП при комнатной температуре в вакууме аллильные радикалы являются высокостабильными, время их жизни достигает нескольких месяцев. Согласно полученной в настоящей работе кинетике гибели захваченных радикалов в вакууме при комнатной температуре (рис. 2), стабильность аллильных радикалов в ПЭНП ниже, чем в ПЭВП, однако различия в стабильности невелики, скорость гибели радикалов в двух полимерах различается в 1,5—2 раза.

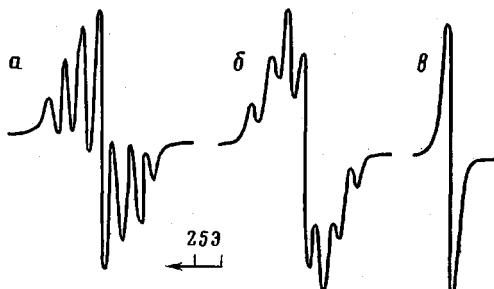


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР захваченных радикалов в пленках ПЭВП (а) и ПЭНП (б), замороженных до -196° после γ -облучения в вакууме при комнатной температуре до дозы 0,40 МГр и в пленке ПЭВП (в), выдержанной после γ -облучения на воздухе при комнатной температуре в течение 40 сут

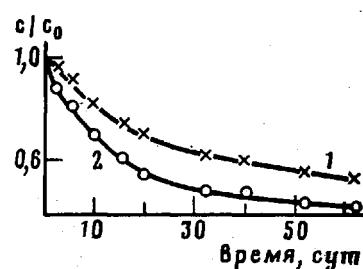


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительной концентрации захваченных аллильных радикалов от времени в γ -облученных до дозы 0,40 МГр пленках ПЭВП (1) и ПЭНП (2), находящихся в вакууме при комнатной температуре

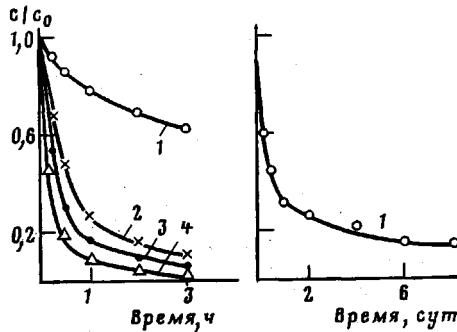


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость относительной концентрации захваченных аллильных радикалов от времени после перенесения из вакуума на воздух при комнатной температуре γ -облученных до дозы 0,40 МГр пленок ПЭВП (1), ПЭНП (4), сополимеров этилена с 5 мол. % пропилена (2) и 3 мол. % бутилена (3)

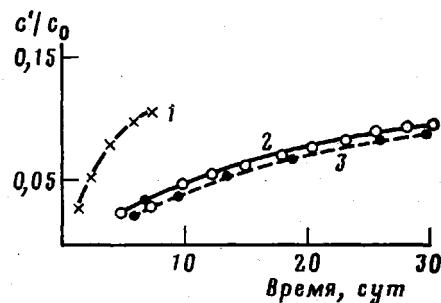


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость отношения концентрации стабильных радикалов c' к начальной концентрации аллильных радикалов c_0 от времени в пленке ПЭВП, перенесенной из вакуума в кислород при давлении 760 мм рт. ст. после облучения до дозы 0,40 МГр (1), на воздухе после облучения до дозы 0,07 МГр (2) и 0,56 МГр (3). Концентрации c_0 для доз 0,07 и 0,56 МГр различались в 4 раза

Контакт с кислородом воздуха приводит к резкому увеличению скорости гибели захваченных радикалов: в ПЭВП — в несколько раз, в ПЭНП — почти на три порядка (рис. 3). При этом резко возрастает различие в скоростях гибели захваченных радикалов в ПЭВП и ПЭНП: если в вакууме скорости различаются в 1,5–2 раза, то на воздухе — на два порядка. Увеличение скорости гибели захваченных в полиэтилене радикалов в присутствии кислорода обусловлено их окислением [3] с образованием перекисных радикалов, менее стабильных, чем исходные углеводородные радикалы, и быстро гибнущих. Таким образом, кинетика гибели стабильных захваченных радикалов на воздухе соответствует кинетике их окисления.

Кинетику гибели захваченных радикалов в ПЭВП (рис. 3, кривая 1) можно приближенно разделить на две стадии — быструю, которая протекает в течение первых нескольких часов, и медленную, которая заканчивается лишь через 30–40 сут. Очевидно, первая стадия соответствует окислению захваченных радикалов в аморфных областях полимера, вторая — окислению в кристаллических областях. В ПЭНП гибель всех радикалов заканчивается через 3–4 ч.

Эти данные показывают, что для кристаллических областей ПВЭП и ПЭНП скорости окисления захваченных радикалов различаются на два порядка. Отсюда следует, что скорость диффузии кислорода в кристаллические области ПЭВП на два порядка ниже таковой для ПЭНП. Это может быть вызвано меньшими размерами и большей дефектностью кристаллитов в ПЭНП. Однако основной причиной столь большого различия, по-видимому, является различная плотность кристаллических областей в ПЭВП и ПЭНП.

Согласно результатам рентгеноструктурных исследований [7, 8], наличие ответвлений в полимерных цепях ПЭ приводит к увеличению параметров элементарной ячейки, т. е. к уменьшению плотности кристаллических областей. В результате плотность кристаллитов линейного и разветвленного ПЭ (ПЭВП и ПЭНП) различается на 1,5–2%. Аналогичные различия в плотностях кристаллических областей имеют ПЭВП и сополимеры этилена с пропиленом, бутиленом, пентеном, гексеном при содержании сомономера 4–5 мол.% [8]. Как видно из рис. 3, для таких сополимеров кинетика пострадиационного окисления захваченных радикалов мало отличается от наблюдаемой для ПЭНП. Таким образом, небольшое различие в плотностях кристаллических областей ПЭВП и ПЭНП приводит к существенному изменению проницаемости кристаллитов для кислорода и скорости окисления захваченных радикалов.

Различия в пострадиационном окислении радикалов в ПЭВП и ПЭНП проявляются не только в скорости окисления. Если в ПЭНП окисление аллильных радикалов приводит к быстрой гибели всех радикалов, то в ПЭВП в процессе окисления появляются и накапливаются радикалы, спектр ЭПР которых (рис. 1, б) представляет собой синглет шириной 5 э с $g=2,0046$ (для исходных аллильных радикалов $g=2,0026$). Эти радикалы накапливаются в медленной стадии окисления аллильных радикалов в кристаллических областях полимера. Образующиеся радикалы очень стабильны. Время их жизни на воздухе при комнатной температуре измеряется годами, при температуре 80° неделями, и лишь нагревание до температуры плавления кристаллитов ПЭВП приводит к их быстрой гибели. Эти данные позволяют заключить, что стабильные радикалы образуются внутри кристаллитов ПЭВП.

Согласно работе [6], существуют несколько типов полимерных или низкомолекулярных радикалов, для которых характерен узкий синглетный спектр ЭПР: полиенильные $-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}-\text{CH}_2-$, ацильные $R-\text{C}=O$, перекисные ROO^\cdot и окисные RO^\cdot радикалы.

Сопоставление кинетики накопления стабильных радикалов в образцах с различными начальными концентрациями аллильных радикалов c_0 (рис. 4, кривая 2) показало, что кинетика в координатах c/c_0 – время не зависит от c_0 , что характерно для реакции первого порядка. Кроме того, сравнением кинетики накопления стабильных радикалов на воздухе и в кислороде (рис. 4, кривые 1, 2) установлено, что скорость накопления пропорциональна концентрации кислорода. Эти данные позволяют считать стабильные радикалы продуктом реакции между аллильными радикалами и кислородом, имеющей первый порядок по концентрациям радикалов и кислорода, что исключает отнесение стабильных радикалов к полиенильным.

Ацильные радикалы, как установлено в работе [6], возникают в ПЭ при взаимодействии алкильных радикалов с окисью углерода, которая может образоваться при фотолизе или радиолизе в результате отщепления карбонильных групп. Проведенная нами выдержка образцов ПЭВП с захваченными аллильными радикалами в атмосфере окиси углерода не привела к изменению спектра ЭПР, что исключает отнесение стабильных радикалов к ацильным.

Стабильные радикалы не могут быть отнесены и к перекисным радикалам. При комнатной температуре величина g -фактора для перекисных радикалов в ПЭВП ($g=2,014$) [3] выше наблюдаемой для стабильных радикалов. Спектр ЭПР стабильных радикалов не изменяется при замораживании образца до -196° , оставаясь узким синглетом, в то время как

синглет перекисных радикалов приобретает резко асимметричную форму, характерную для радикалов с анизотропным g -фактором, находящихся в жесткой поликристаллической или аморфной матрице. Для стабильных радикалов не наблюдается характерного для перекисных радикалов [3] отсутствия насыщения сигнала ЭПР при повышенных мощностях СВЧ-облучения.

Совокупность полученных данных приводит к заключению, что стабильные радикалы, появляющиеся в кристаллических областях ПЭВП, являются окисными. Окисные радикалы в ПЭВП образуются, а в ПЭНП нет. Установлено, что эти радикалы не образуются и в сополимерах этилена с пропиленом или бутиленом при содержании сомономера 3–5 мол. %, которые имеют плотность кристаллической фазы [8], близкую к плотности кристаллической фазы ПЭНП, и кинетику окисления захваченных радикалов, аналогичную кинетике окисления ПЭНП (рис. 3).

В работе [9] установлено, что параметры элементарной ячейки ПЭВП меняются при изменении температуры. Согласно проведенному на основании данных этой работы расчету, при температуре 80° плотность кристаллических областей ПЭВП близка к плотности кристаллических областей ПЭНП при комнатной температуре. Как показали ЭПР-измерения, при температуре 80° окисление захваченных радикалов в ПЭВП заканчивается за 3–4 ч, при этом окисные радикалы, время жизни которых при этой температуре измеряется неделями, не образуются. Следовательно, окисные радикалы не появляются и в ПЭВП в условиях, когда плотность кристаллических областей в нем такая же, как и в ПЭНП.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что причиной различия механизмов окисления захваченных радикалов в ПЭВП и ПЭНП является различная плотность кристаллических областей в этих полимерах. Плотная кристаллическая решетка ПЭВП создает большие стерические затруднения присоединению к захваченным радикалам молекул кислорода и значительно меньшие затруднения присоединению менее объемных атомов кислорода. Перекисные радикалы не вписываются в решетку ПЭВП без изменения ее плотности, в противоположность окисным. Поэтому в кристаллической решетке ПЭВП окисление захваченных радикалов идет с образованием окисных радикалов RO^{\cdot} .

Менее плотная кристаллическая решетка ПЭНП способна включать в себя перекисные радикалы. Окисление захваченных радикалов идет с образованием перекисных радикалов ROO^{\cdot} .

Необходимо отметить, что при окислении захваченных радикалов в ПЭВП в окисные радикалы переходило при комнатной температуре около 10% всех захваченных аллильных радикалов, или около 20% радикалов, находящихся в кристаллических областях.

Поскольку окисные радикалы образуются лишь в тех кристаллических областях, плотность которых препятствует образованию перекисных радикалов, то число образовавшихся окисных радикалов пропорционально доле таких плотноупакованных областей в ПЭВП. Установлено, что изменение надмолекулярной структуры ПЭВП в результате термического или механического взаимодействия приводит к изменению количества образующихся окисных радикалов. Так, в пленке ПЭВП, отожженной до облучения при 150° в течение двух часов, окисных радикалов образовалось вдвое больше, а в пленке, подвергнутой при комнатной температуре действию ударной нагрузки $\sim 10 \text{ H/m}^2$, вдвое меньше, чем в исходной пленке ПЭВП.

Таким образом, проведенное исследование выявило существенную роль плотности кристаллических областей в процессе пострадиационного окисления ПЭ. Небольшое различие в плотностях кристаллитов ПЭВП и ПЭНП приводит к резкому различию в скоростях окисления захваченных радикалов и к изменению механизма их окисления. Очевидно, это изменение является причиной существенной разницы процессов окислительной деструкции и соответственно эксплуатационных характеристик радиационно-модифицированных ПЭВП и ПЭНП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Финкель Э. Э., Брагинский Р. П. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 195.
2. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1974, с. 128.
3. Ohnishi S., Sugimoto S., Nitta I. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 1, p. 605.
4. Segushi T., Tamura N. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, № 1, p. 40.
5. Kashiwabara H., Hori Y. Radiat. Phys. and Chem., 1981, v. 18, № 5, p. 1061.
6. Ranby B., Rabek J. F. ESR Spectroscopy in Polymer Research, Berlin: Springer, 1977, p. 173, 254.
7. Walter E. R., Reding F. P. J. Polymer Sci., 1956, v. 21, № 99, p. 501.
8. Swan P. R. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 164, p. 409.
9. Swan P. R. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 164, p. 403.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
20.11.1984

ON FEATURES OF POSTRADIATION OXIDATION OF TRAPPED RADICALS IN HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE

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

S u m m a r y

The postradiation oxidation of trapped allyl radicals in HDPE and LDPE films has been studied by ESR method. The rate of oxidation of radicals in crystalline regions of LDPE is two orders higher than in HDPE because of the higher rate of oxygen diffusion due to the lower density of crystalline regions of LDPE. In LDPE peroxide radicals are formed while in HDPE — oxide ones.