

УДК 541.64:535.3

СРАВНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОННО-ОБЛУЧЕННОГО И ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Богдан Л. С., Лисовенко В. А., Пасько С. П., Сандул Г. А.

В работе рассмотрены оптические свойства электронно-облученного термообработанного ПЭНП. Методами УФ- и ИК-спектроскопии и люминесценции показано, что при электронном облучении и термообработке ПЭ различным образом протекают процессы образования кислородсодержащих группировок и сопряженных связей, причем термическое воздействие на ПЭ приводит к более глубоким изменениям структуры полимера.

Цель настоящей работы — изучение и сопоставление оптических свойств чистого ПЭНП, подвергнутого электронному и термическому воздействию. Поскольку вышеупомянутые возмущения способны в значительной степени изменять свойства полимеров, изучение физико-химических процессов, приводящих к изменениям макроскопических свойств полимеров, и тем более возможности управления ими имеют определенное значение как при получении полимерных систем с заданными свойствами, так и для понимания процессов их радиационной и термической деструкций.

Свойства ПЭ при действии на него ионизирующего излучения и температуры изучали и ранее. Методы ЭПР, ИК- и УФ-спектроскопии позволили идентифицировать основные продукты и макрорадикалы, образующиеся в результате радиационного облучения и термообработки, а также изучить их взаимопревращения [1—3]. Однако необходимо отметить, что комплексное изучение радиационного и термического воздействия на чистый ПЭ не проводили; кроме того, в работах использовали ПЭ различных марок, содержащий неконтролируемые примеси и стабилизаторы, а чаще всего степень чистоты вообще не обсуждалась. Все это значительно затрудняет сопоставление оптических свойств ПЭ, определяемых мерой используемых воздействий.

В работе использовали ПЭНП без стабилизаторов. Пленки получали из порошка ПЭ методом горячего прессования при 150° (толщина пленок ~100 мкм). Предварительно образцы ПЭ были очищены от примесей ароматических соединений экстрагированием гексаном в аппарате Сокслета в течение 100 ч с последующей дегазацией в вакууме $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 2 ч для удаления следов растворителя. После очистки образцы не люминесцировали; в спектрах УФ-поглощения в области 0,2—0,5 мкм не наблюдалось полос поглощения, характерных для ароматических соединений.

Контролируемую примесь, например антрацен, вводили в пленки ПЭ из насыщенного раствора его в гексане. Концентрацию антрацена в пленке контролировали спектрофотометрически по калибровочной кривой, и она составляла величину $\sim (0,7-1,0) \cdot 10^{-4}$ моль/кг.

Облучение электронами проводили при комнатной температуре и температуре жидкого азота на линейном ускорителе электронов с энергией пучка 400 кэВ. Поглощенная доза электронного облучения набиралась постепенно с интервалом в 10 Мрад (для предотвращения разогревания образца во время облучения) и составляла величину 0—100 Мрад. Измерение поглощенной дозы проводили по феррисульфатному актинометру. Облучение ПЭ ограничили дозой 100 Мрад, чтобы не допустить изменения степени кристалличности и морфологии кристаллитов в ходе радиационно-химической деструкции полимера.

Термообработку пленок проводили на воздухе и в вакууме $4 \cdot 10^{-4}$ Па при 180—190°, т. е. в областях температур, соответствующих началу интенсивного процесса термоокисления [4], в течение различных времен (от 3 ч и меньше). Усло-

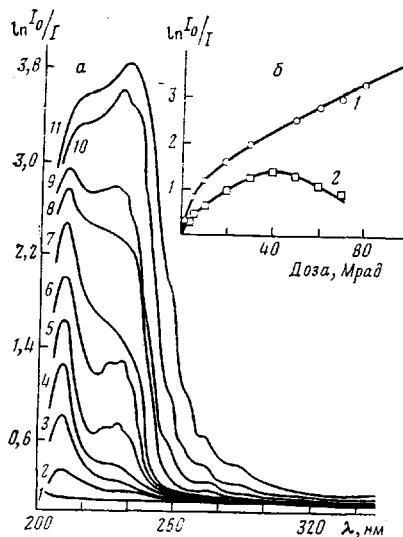


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения ПЭ (а) и выход перекиси в ПЭ (б) в зависимости от дозы облучения электронами. а: доза облучения 0 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 30 (6), 50 (7), 60 (8), 70 (9), 80 (10) и 100 Мрад (11); б: 1 – чистый ПЭ, 2 – ПЭ с примесью адиптида

Рис. 2. Спектры поглощения ПЭ в зависимости от условий термообработки: 1 – исходный; 2 – 3 ч при 180° в вакууме; 3 – 3 ч при 180° на воздухе; 4 – 3 ч при 160° на воздухе

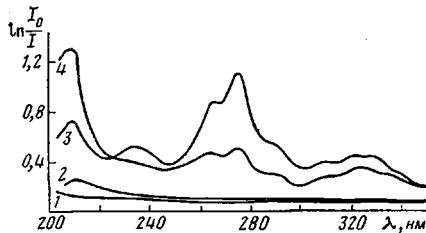


Рис. 2

вия термообработки, выбранные таким образом, позволяют пренебречь процессом образования сшитых структур: содержание нерастворимой доли полимера, выдержанного при 180° в течение 3 ч, составляет $\sim 5\%$.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах «Specord UV-VIS» и «Hitachi-356» при 300 К. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрографах SPM-2 и ИСП-51 с ФЭП-1 при 77 и 4,2 К. Возбуждение флуоресценции проводили лампой ДРШ-250 с фильтром $\lambda=366$ нм. ИК-спектры пропускания регистрировали на спектрофотометре UR-20 при 300 К.

На рис. 1, а представлены электронные спектры поглощения ПЭ в зависимости от дозы облучения электронами на воздухе при комнатной температуре. Из рисунка следует, что при дозах облучения до 15 Мрад включительно в спектрах поглощения наблюдается интенсивный рост полосы с максимумом в области 210 нм, соответствующий образованию перекисных групп типа ROOR [5], и увеличение интенсивности плеча на ее длинноволновом крыле (максимум 238 нм), свидетельствующего об образовании в полимере полиеновой структуры типа $-\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})\text{CH}_2-$ с числом сопряженных связей n , равным двум [3].

При дозе облучения ~ 20 – 30 Мрад на фоне дальнейшего общего увеличения поглощения плечо с максимумом $\sim 0,238$ мкм превращается в структурную полосу, в которой можно выделить три пика: ~ 230 , ~ 236 и ~ 243 нм.

Дальнейшее увеличение дозы облучения приводит к значительному росту интенсивности полос поглощения как в области ~ 210 нм, так и в области ~ 238 нм, при этом интенсивность последней растет быстрее, структура ее становится менее четкой и при более высоких дозах облучения полоса, соответствующая диеновой структуре, становится более интенсивной по сравнению с полосой, соответствующей перекисным группам.

Из рис. 1, б следует, что при облучении перекиси в ПЭ накапливаются с начальной скоростью $0,2 \text{ l/Mrad}$, а далее, с увеличением дозы облучения скорость накопления перекиси уменьшается примерно на порядок ($0,03 \text{ l/Mrad}$), оставаясь при этом неизменной вплоть до дозы облучения 100 Мрад. Уменьшение скорости накопления перекиси с увеличением дозы облучения, по-видимому, можно объяснить разложением перекиси в процессе облучения. Однако ожидаемого, согласно работе [6], насыщения в образовании перекисных групп за счет разложения их в процессе облучения в данном случае не наблюдается.

В этой связи представляет интерес изучение влияния типичных для ПЭ примесей низкомолекулярных органических соединений на выход перекисных групп в зависимости от дозы электронного облучения. Оказывается, что даже небольшая примесь ароматических соединений в ПЭ приводит к новым закономерностям. Обращая внимание лишь на интерес-

сующий нас конкретный вопрос о выходе перекисных групп, можно сказать, что наличие примеси, в частности антрацена, приводит, во-первых, к уменьшению по сравнению с чистым ПЭ начальной скорости выхода перекисных групп (скорость $\sim 0,1$ 1/Мрад); во-вторых, с увеличением дозы облучения накопление перекисей, достигая своего максимума при дозе 40 Мрад, резко уменьшается, что свидетельствует, по-видимому, об автокаталитическом характере разложения перекиси в присутствии примеси. На рис. 1, б показано такое явление — типичное для радиационной защиты полимера.

Следует также отметить, что понижение температуры образцов ПЭ при облучении электронами приводит к торможению процесса образования сопряженных связей. Например, при температуре облучения -196° в спектре поглощения наблюдается лишь полоса с максимумом ~ 210 нм. Появление же полос поглощения, соответствующих диеновой структуре, начинается, как и следовало ожидать, с температуры $\sim -40^{\circ}$, отвечающей появлению молекулярной подвижности цепей ПЭ [7], либо при значительном увеличении дозы облучения [8].

Смещение длинноволнового края поглощения в область больших длин волн при увеличении дозы облучения можно объяснить поглощением иных продуктов радиолиза, в частности аллильных радикалов (соответствующая им слабо выраженная полоса поглощения наблюдается в области ~ 258 нм, начиная с 60–70 Мрад) и триеновой структуры, с соответствующими полосами поглощения при ~ 265 , 0,275 и 0,290 нм [3].

В отличие от электронного облучения термическое воздействие на ПЭ приводит к более глубоким изменениям структуры полимера. Это прежде всего проявляется в изменении меры ненасыщенности, т. е. как в увеличении концентрации сопряженных связей, так и в увеличении числа сопряжения n . При этом, как следует из рис. 2, полосы, соответствующие диеновой структуре, обладают малой интенсивностью, полосы же, соответствующие триеновой структуре, наиболее интенсивны. Однако об изменении концентрации триеновых структур при термообработке ПЭ с уверенностью говорить трудно, поскольку на их поглощение накладывается поглощение карбонильных групп кетонного типа, представляющее собой, согласно [9], бесструктурную полосу с максимумом ~ 274 нм. Разделить же полосы, принадлежащие двум вышеупомянутым центрам в спектрах поглощения, в данном случае не представляется возможным. Малоинтенсивную широкую полосу со слабо выраженной структурой, начинающуюся в области ~ 306 нм и оканчивающуюся в области ~ 350 нм, по-видимому, следует отнести к проявлению в спектре тетраеновой и пентаеновой структур [3].

Что касается перекисных групп, то процесс их образования при данных условиях термообработки подавлен из-за разрыва связи $O-O$ при температурах, превышающих 147° . Однако при остывании образцов до комнатных температур на воздухе образование перекисных групп возобновляется (рис. 2). При этом концентрация их в значительной мере за-

Отнесение полос ИК-спектров пропускания в области образования кислородсодержащих группировок ПЭ

ν , см $^{-1}$	Связь	Литература	ν , см $^{-1}$	Связь	Литература
1640	C=C	[10]	1728	RCHO	[10, 11]
1685	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-$ O	[10]	1740	RCOR	[10, 11]
1705	R-COOH— O	[10, 11]	1763	RCOO ₂ R	[10]
1720	RCR O	[10, 11]	1785	RCOOH	[10]

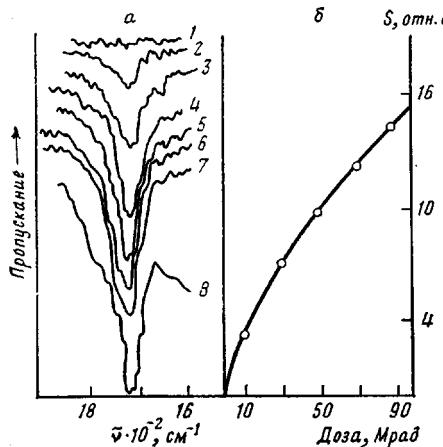


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры карбонильных групп в ПЭ (а) и изменение площади под кривой ИК-поглощения карбонильных групп (б) в зависимости от дозы облучения электронами. а: доза облучения 0 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4), 70 (5), 90 (6) и 100 Мрад (7); 8 – поглощение карбонильных групп в ПЭ в результате термического прогревания при 180° в течение 3 ч

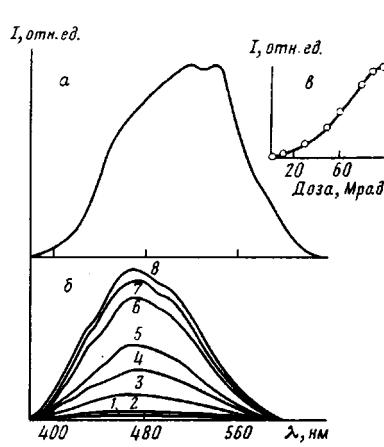


Рис. 4

Рис. 4. Спектры люминесценции ПЭ при -269° (а), при -196° (б) и зависимость интенсивности люминесценции от дозы предварительного облучения электронами (в). а: доза облучения 90 Мрад; б: доза облучения 0,2 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4), 60 (5), 80 (6), 90 (7) и 100 Мрад (8)

висит от предыстории образца — температуры и времени термообработки, скорости нагревания от заданной температуры до комнатной.

Образующиеся при разрыве связи О—О радикалы RO[•] инициируют радикальные реакции, в том числе и дальнейшее окисление полимера. Сравнение ИК-спектров пропускания термообработанных и электронно-облученных образцов ПЭ в области образования кислородсодержащих группировок — различных типов карбонилов (рис. 3, таблица), показало, что в случае термообработки процесс окисления более многообразен, чем в случае электронного облучения. Это явление в общих чертах можно объяснить тем, что при нагревании реализуется большее число процессов с различными энергиями активации в отличие от электронного облучения, когда могут быть реализованы процессы, энергетически резонансно близкие к энергиям, отдаваемым электронами при взаимодействии с ПЭ.

Термообработка и электронное облучение ПЭ приводят к появлению люминесценции, низкотемпературные спектры которой при $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм представлены на рис. 4. Поскольку спектры люминесценции при электронном и термическом воздействии практически одинаковы по виду, то, очевидно, и природа этих спектров одинакова.

Обращает на себя внимание тот факт, что при понижении температуры измерения образцов до -269°, во-первых, слабо выраженная структура спектра люминесценции не разрешается, во-вторых, появляется новое свечение, смещенное относительно исходного в длинноволновую область. Первое, по-видимому, является следствием участия большого числа энергетически близко расположенных центров, дающих вклад в общую люминесценцию, второе — появлением фосфоресценции за счет уменьшения безызлучательной дезактивации триплетного состояния.

Согласно литературным данным [9, 12], природа люминесценции электронно-облученного ПЭ связана с наличием в нем карбонильных групп, и в данном диапазоне длин волн представляет собой фосфоресценцию с неоднородно уширенным контуром. Однако необходимо отметить, что для закона нарастания интенсивности люминесценции ПЭ в зависимости от дозы облучения электронами характерно насыщение (рис. 4, б), в то время как закон нарастания концентрации карбонилов при тех же дозах облучения насыщения не имеет (рис. 3, б).

Такое несоответствие законов нарастания интенсивности люминесценции и концентрации карбонильных групп, по-видимому, и отражает сложную картину формирования спектра люминесценции различными типами карбонилов, а возможно, и иными продуктами радиолиза.

Таким образом, при электронном облучении и термообработке ПЭ в области воздействий, не приводящих к изменению степени кристалличности и морфологии кристаллитов, а также к сплаванию полимера, различным образом протекают процессы образования кислородсодержащих группировок (как перекисных соединений, так и различных типов карбонилов) и сопряженных связей. Это обстоятельство необходимо учитывать при решении конкретных прикладных вопросов, в частности, при использовании полимерных дозиметров, а также в системе электроннолучевой записи с использованием бессеребряного полимерного носителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пшежецкий С. Я., Котов А. Т., Милинчук В. К., Рагинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М., 1972. С. 374.
2. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. С. 263.
3. Финкель Э. Э., Брагинский Р. П. // Радиационная химия полимеров. М., 1973. С. 186.
4. Коварская Л. Б., Санжировский А. Т. // Пласт. массы. 1971. № 8. С. 37.
5. Tsuji K. // Advances Polymer Sci. 1973. V. 12. № 1. P. 131.
6. Chapiro A. // J. Polymer Sci. 1960. V. 48, № 150. P. 109.
7. Вонсяцкий В. А., Боярский Г. Я. // Новые методы исследования полимеров. Киев, 1975. С. 169.
8. Bodily D. M., Dole M. // J. Chem. Phys., 1968, v. 45, № 5, p. 1428.
9. Хейвуд К. К. // Полиэтилен и другие полиолефины. М., 1964. С. 307.
10. Laongo J. P. // J. Polymer Sci. 1960. V. 42. № 139. P. 139.
11. Брагинский Р. П., Финкель Э. Э., Лещенко С. С. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. М., 1973. С. 120.
12. Radovsky D. A., Bramberger H. // Nature. 1967. V. 216. № 5114. P. 469.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
15.VIII.1984

COMPARISON OF OPTICAL PROPERTIES OF ELECTRONS-IRRADIATED AND THERMALLY TREATED POLYETHYLENE

Bogdan L. S., Lisovenko V. A., Pas'ko S. P., Sandul G. A.

Summary

Optical properties of electrons-irradiated and thermally treated LDPE have been studied. Various proceeding of formation of oxygen-containing groups and conjugated bonds during electrons-irradiation and termal treatment is shown by UV- and IR-spectroscopy and luminescence methods. Thermal action results in more pronounced changes of PE structure.