

УДК 541 (64+15):547.313.1

**ДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ
И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА
С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

Лещенко С. С., Ильичева З. Ф., Душечкин А. П.,
Иванов В. И., Словохотова Н. А.

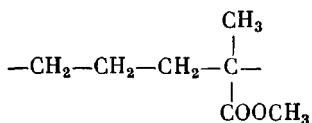
Изучены особенности радиационно-химических процессов в сополимерах этилена с метилметакрилатом с содержанием звеньев MMA 0,6–33 мол.%. Для образца с 33 мол.% звеньев MMA на начальном этапе облучения обнаружено преобладание процесса радиационной деструкции. При дальнейшем облучении во всех исследованных сополимерах преобладает процесс радиационного сшивания, приводящий к образованию >90% гель фракции. На основании данных по изменению ИК-спектров предложены схемы радиационно-химических реакций. Присутствие в цепи ПЭ-звеньев MMA нарушает случайный характер радиационно-химических процессов, повышает вероятность передачи поглощенной энергии к этим звеньям и первоочередного участия этих звеньев в радиационных процессах.

Одним из путей получения полимерных материалов с требуемыми свойствами является радиационно-химическое модифицирование полимеров, выпускаемых промышленностью. Для обеспечения направленного изменения характеристик полимеров необходимо знать, как влияют особенности их химического строения на протекание радиационно-химических процессов и свойства материалов после облучения. Кроме того, надо учитывать присутствие в цепи часто совсем малых количеств звеньев аномального строения [1], образующихся вследствие различных побочных реакций при синтезе или за счет превращений, которые наблюдаются при хранении и переработке полимеров.

Модельными соединениями для изучения влияния разнозвенности реального ПЭ на радиационно-химические превращения и свойства материала после облучения являются различные сополимеры этилена.

Цель настоящей работы – выяснение влияния звеньев с четвертичным атомом углерода на протекание радиационно-химических процессов в преимущественно сшивавшихся полимерах.

В качестве объекта исследования были взяты сополимеры этилена с метилметакрилатом (Э – MMA) с содержанием звеньев MMA 0,6–33 мол.%, имеющего формулу звена



Исследованные образцы Э – MMA представляют собой статистические сополимеры [2–4].

Образцы для исследования – отпрессованные пленки толщиной 70–100 мкм. Образцы, предназначенные для изучения методом ИК-спектроскопии, облучали при комнатной температуре и при 80 К на ускорителе электронов ЭГ-2,5 дозами от 0,01 до 3,0 МГр по методике [5]. Для изучения изменений механических свойств, растворимости и характеристической вязкости $[\eta]$ образцы облучали в стеклянных ампулах в атмосфере гелия γ -излучением ^{60}Co в диапазоне доз от 0,01 до 6,0 МГр. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Перкин – Эльмер-580» в области 4000–1200 cm^{-1} . Экстракцию проводили в кипящем о-ксилоле в атмосфере очищенного и сухого азота в апарата Сокслета. Механические свойства определяли на универсальном динамометре УМИВ-3 [6].

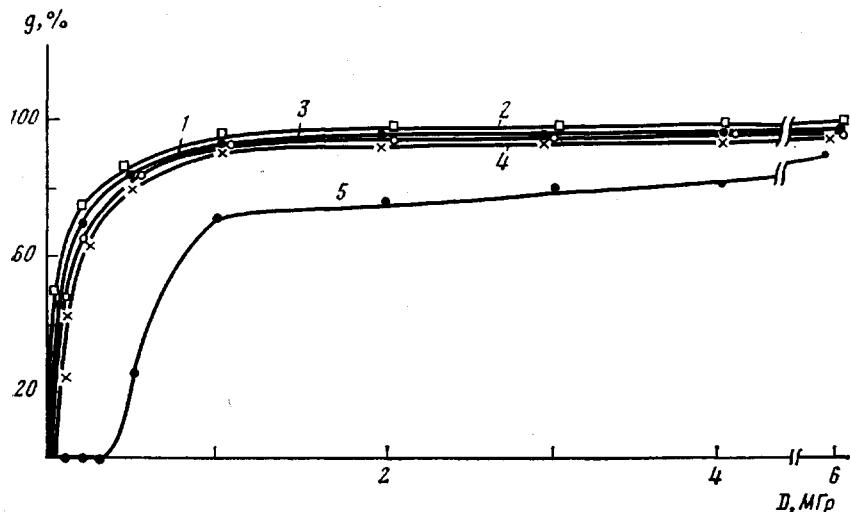


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции g от дозы излучения D для сополимеров Э-ММА при содержании звеньев ММА 0 (1); 1,8 (2); 5 (3), 8 (4) и 33 мол.% (5)

В табл. 1 представлены состав и некоторые радиационно-химические параметры исследованных полимеров, облученных γ -излучением в инертной атмосфере. Видно, что присутствие звеньев ММА существенно влияет на радиационно-химические процессы в цепи ПЭ. Известно, что понижение степени кристалличности ПЭ в присутствии сомономерных звеньев приводит к повышению эффективности радиационного спшивания [7–9]. Это же явление наблюдается в сополимерах Э-ММА. Полная аморфизация сополимера Э-ММА происходит при содержании звеньев ММА ~ 15 мол.%. Повышение эффективности спшивания имеет место при увеличении содержания звеньев ММА до 2 мол.%(табл. 1).

Выпускаемый за рубежом коммерческий сополимер Э-ММА содержит 20 вес.%(~6,5 мол.%) звеньев ММА. Это каучукоподобный полимер с пределом прочности ~ 5 МПа, относительным удлинением при разрыве $\sim 700\%$. Он легко смешивается с различными полимерами, обладает хорошей адгезией к различным полимерам, фольге, краске, имеет температуру размягчения 60° , термостабильность 320 – 330° , высокую ударную прочность и стойкость к растрескиванию в напряженном состоянии [10]. Однако, как видно из табл. 1 и рис. 1, при облучении сополимеров с таким и более высоким содержанием ММА спшивание замедляется и увеличивается вероятность процесса деструкции, что обусловлено присутствием звеньев ММА с четвертичным атомом С, а также высокой полярностью ММА (дипольный момент COOC_2 равен 1,83 [11]), способствующей понижению подвижности полимерной цепи сополимера; особенно четко это проявляется в Э-ММА с содержанием ММА, составляющим 33 мол.%.

Таблица 1
Состав и радиационно-химические параметры Э-ММА

Содержание звеньев ММА, мол.%	Гель-точка, МГр	Доза, при которой образуется 70% гель-фракции, МГр	β/α
0 (ПЭНП)	0,02	0,2	0,2
0,6	0,001	0,15	0,11
1,8	0,005	0,18	0,13
5,0	0,03	0,23	0,16
8,0	0,03	0,28	0,28
33	0,3	0,75	0,48

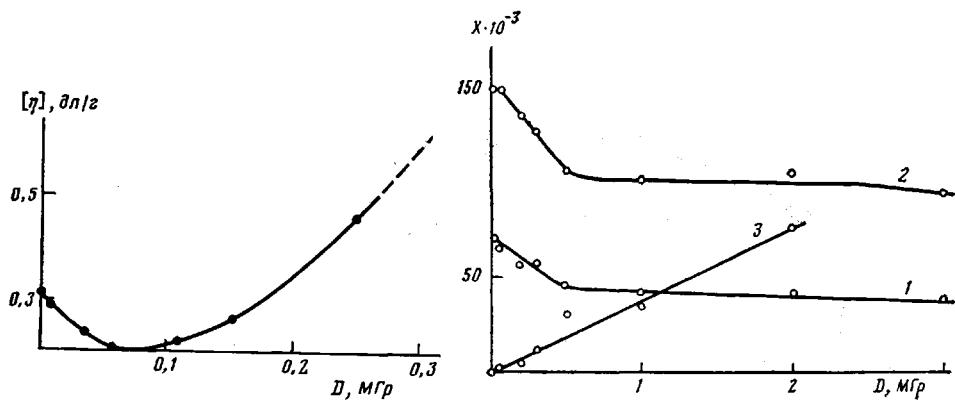


Рис. 2

Рис. 4

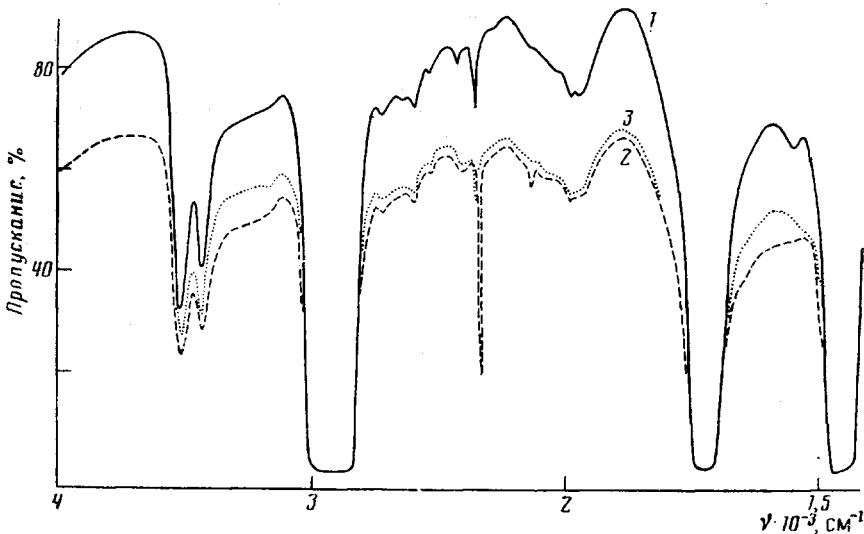


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ от дозы излучения для Э–ММА с 33 мол. % ММА
 Рис. 3. ИК-спектры сополимера Э–ММА при 80 К: до облучения (1), после облучения до 0,3 МГр при 80 К (2) и после отжига до комнатной температуры (3)
 Рис. 4. Зависимость оптической плотности X полос поглощения 730 (1), 3440 (2) и 3290 см^{-1} (3) в ИК-спектре сополимера Э–ММА от дозы облучения при комнатной температуре. Содержание звеньев ММА в сополимере 33 мол. %

Из табл. 2, в которой приведены данные по изменению прочностных характеристик при облучении некоторых исследованных сополимеров Э–ММА, следует, что образование пространственной сетки при облучении приводит к уменьшению эластичности и некоторому росту предела прочности на начальном этапе облучения. Аналогичная зависимость прочностных свойств от дозы облучения наблюдается у других спиивающихся при облучении полимеров [7]. У образца с 33 мол. % звеньев ММА гель-фракция образуется только при облучении дозой $>0,3$ МГр. При облучении дозой до 1,0 МГр прочностные характеристики меняются: σ – от 2,5 до 6,0 МПа, ε – от 550 до 480%; при этом содержание гель-фракции достигает 60%. Низкий σ у образцов с содержанием звеньев ММА >8 мол. % обусловлен небольшой ММ этих сополимеров, что вызвано особенностями процесса сополимеризации [4].

Таким образом, чем выше в цепи ПЭ содержание звена с четвертичным атомом углерода, тем при более высокой дозе начинает преобладать процесс спиивания. Что касается свойств облученных сополимеров Э–ММА, то, поскольку в конечном счете превалирующим является про-

Таблица 2

Некоторые свойства Э – ММА

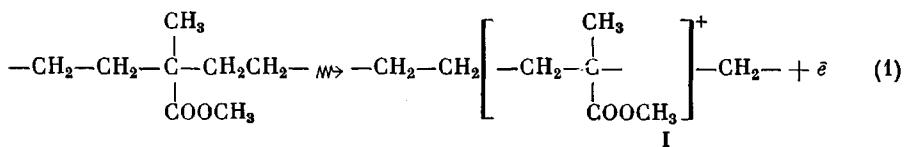
Содержание звеньев ММА, мол. %	Доза облучения, МГр	Содержание гель-фракции, %	σ , МПа	ε , %
2,0	0	—	12,0	650
	0,2	60	13,7	590
	1,0	82	13,0	400
	3,0	93	10,0	300
8,0	0	—	2,5	400
	0,5	75	3,0	350
	1,0	80	2,6	130
	3,0	85	2,2	70

цесс сшивания, можно ожидать, что у облученных образцов будет еще более высокая стойкость к растрескиванию под напряжением.

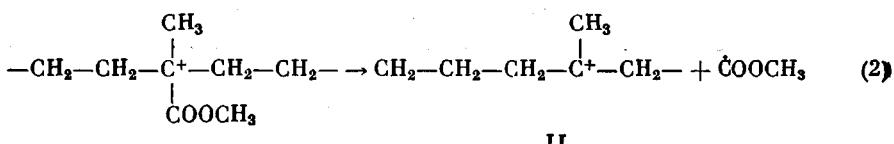
Чтобы обнаружить деструкцию при облучении этих сополимеров, было проведено измерение $[\eta]$ для сополимера с $[MMA]=33$ мол. % при облучении дозой от 0,005 до 0,25 МГр (гель-точка соответствует дозе 0,3 МГр). Из рис. 2 видно, что $[\eta]$ проходит через минимум при 0,05 МГр, затем начинает расти. По-видимому, в присутствии 33 мол. % звеньев ММА на начальном этапе облучения процесс радиационной деструкции, обусловленный разрывом главной цепи полимера, превалирует. При дальнейшем облучении доминирующим процессом становится сшивание. Однако сдвиг момента образования 70% гель-фракции в область более высоких доз и увеличение β/α с ростом содержания звеньев ММА в цепи ПЭ свидетельствует о том, что с увеличением в цепи звеньев с четвертичным атомом углерода вероятность процесса радиационной деструкции возрастает.

Для изучения радиационно-химических процессов, происходящих в Э – ММА, применяли метод ИК-спектроскопии. В результате облучения образцов Э – ММА происходят следующие изменения в его ИК-спектрах. Заметно уменьшается интенсивность полосы 3440 см^{-1} , соответствующей обертону валентного колебания карбонильной группы [12]. Появляется и растет с дозой полоса 3290 см^{-1} , характерная для групп ОН [13], связанная водородными связями, скорее всего, с остающимися в сополимере группами С=О, на что указывает расширение соответствующей этим группам полосы 1730 см^{-1} в низкочастотную область [12]. Длительное вакуумирование облученного сополимера не показало уменьшения интенсивности полосы 3290 см^{-1} . В измеренном при 80 К спектре облученного при этой же температуре образца дозой 0,30 МГр появляется ряд полос: кроме полос, указанных выше (в спектре образца, облученного при комнатной температуре), появляются полосы 2340 и 2140 см^{-1} , относящиеся к колебаниям молекул CO_2 , CO [14] соответственно. После разогревания облученного при низкой температуре образца до комнатной температуры полосы 2340 и 2140 см^{-1} исчезают, интенсивность полосы 3290 см^{-1} уменьшается, а контур полосы 1730 см^{-1} сужается (рис. 3). Основываясь на схеме радиационной деструкции ПММА, предложенной Девисом [15], можно следующим образом представить деструкцию цепи сополимера.

При действии излучения первичная ионизация происходит, вероятнее всего, на ММА-звене сополимера, вследствие высокой его полярности [11]



Первичный кation I нестабилен и распадается по реакции

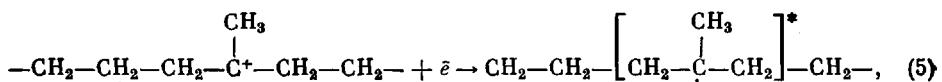


II

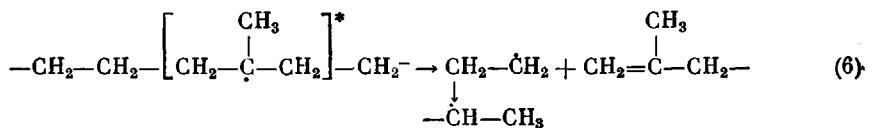
Радикал COOCH_3 может распадаться двумя путями



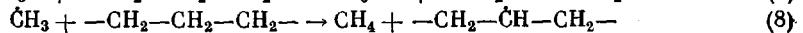
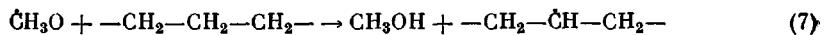
Рекомбинация катиона II с электроном дает возбужденный радикал



который распадается по схеме



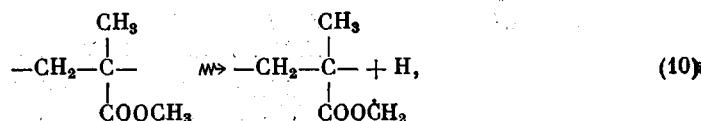
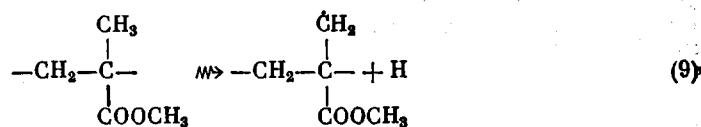
Радикалы, образовавшиеся по реакциям (3) и (4), могут отрывать Н у метиленовых звеньев цепи сополимера, что приводит к образованию алкильных макрорадикалов и молекул CH_4 и CH_3OH



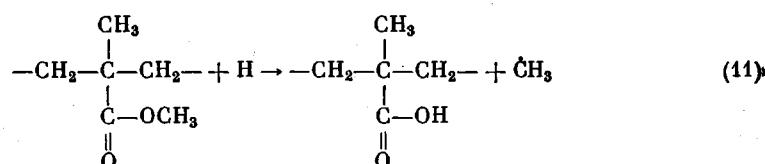
Измерение ИК-спектров облученного сополимера подтверждает представленные схемы: уменьшение интенсивности полосы 3440 см^{-1} свидетельствует о протекании реакции (2) распада первичного катиона; появление полос, соответствующих молекулам CO и CO_2 , указывает на распад радикала COOCH_3 по схемам (3) и (4). К сожалению, не может быть замечена относящаяся к метану полоса 1300 [15], так как эта область перекрывается сильными полосами поглощения сополимера. Об образовании CH_3OH в результате реакции (7) свидетельствует также уменьшение интенсивности этой полосы после разогревания облученного при 80 K сополимера до комнатной температуры, поскольку, очевидно, метиловый спирт в условиях вакуумированной кюветы частично улетает из образца при подогреве. Однако то, что значительная часть поглощения в этой области остается после отжига облученного образца и, кроме того, интенсивность этой полосы в спектре облученного при комнатной температуре образца не изменяется при его достаточно длительном прогревании в вакууме, не согласуется с отнесением указанной полосы только к метиловому спирту. Вероятно, при облучении сополимера образуются какие-то высокомолекулярные продукты, содержащие группу OH, причем образование таких продуктов происходит вследствие реакции эфирных групп MMA с атомами водорода, возникающими при разрыве связи CH в метиленовых группах. Спектроскопическим доказательством протекания такой реакции отрыва атомов H от метиленовых групп, ведущей к уменьшению последовательностей метиленовых групп в сополимере, является зависимость уменьшения интенсивности относящейся к ним полосы 730 см^{-1} [12] от дозы облучения (рис. 4).

Процессы, связанные с расходованием карбонильных и метиленовых групп в цепи сополимера, наиболее эффективно происходят до дозы $\sim 0,5 \text{ МГр}$; при дальнейшем облучении концентрации этих групп в сопо-

лимере уменьшается незначительно. В то же время накопление гидроксильных групп в интервале 0,20–2,0 МГр линейно зависит от дозы. Вероятно, атомы Н могут возникать не только при разрыве связей СН в метиленовых группах, но и в метильных и метоксильных группах



и группы OH при облучении выше 0,50 МГр могут возникать при реакции эфирных групп метилметакрилатных звеньев с атомами Н, отщепляющимися от метоксильных, метиленовых или метильных групп



Образующийся в реакции (11) метильный радикал может в свою очередь отрывать атом Н у метильных или метиленовых групп, в результате чего образуется молекула метана и алкильный макрорадикал. Следует также отметить, что образующиеся гидроксильные группы связаны водородными связями, по-видимому, с карбонильными группами сополимера. Об этом свидетельствует во-первых, положение максимума соответствующей им полосы, которое на 200–300 см⁻¹ ниже, чем для несвязанных водородной связью групп OH; во-вторых, большая ширина этой полосы и, в-третьих, уширение после облучения полосы, соответствующей карбонильным группам.

Итак, в присутствии звеньев MMA в цепи ПЭ повышается вероятность протекания радиационно-химических процессов с участием этих звеньев, причем присутствие в цепи ПЭ звеньев иной химической природы нарушает случайный характер радиационно-химических процессов, повышая вероятность передачи заряда или энергии к таким «дефектным звеньям» и первоочередного участия этих звеньев в радиационных процессах.

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В. Разновидность полимеров. М., 1977. 302 с.
- Ratzsch M., Lange H. // Plaste und Kautschuk. 1979. В. 26. № 1. С. 6.
- Smith D. // Thermochim. Acta. 1976. V. 14. P. 370.
- Душечкин А. П., Иванов В. И., Храмцов В. С., Панадий О. М., Торнер Р. М. // Пласт. массы. 1985. № 5. С. 14.
- Сухов Ф. Ф., Ильичева З. Ф., Словохотова Н. А. // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 1. С. 58.
- Рудаков А. П., Семенов Н. А. // Механика полимеров. 1965. № 3. С. 155.
- Лещенко С. С., Карпов В. Л. // Пласт. массы. 1975. № 5. С. 44.
- Джигбашвили Г. Г., Словохотова Н. А., Лещенко С. С., Карпов В. Л. // Химия высоких энергий. 1968. Т. 2. № 2. С. 172.
- Лещенко С. С., Соболева Н. С., Егорова З. С., Тертерян Р. А., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 3. С. 620.
- Baker C. // Plaste Technology. 1980 V. 26. № 2. P. 105.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 150.
- Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 471 с.
- Беллами Л. Б. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 444 с.

14. Nakamoto K. Инерфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. 411 с.
15. Cameford J. J., Gould F. H. // J. Molec. Spectr. 1966. V. 5. P. 474.
16. David C. Comprehensive chemical kinetics/Ed. by Baumford C. H. 1975. V. 14. № 7. P. 175.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26.XI.1985

EFFECT OF IONIZING IRRADIATION ON STRUCTURE
AND PROPERTIES OF COPOLYMERS OF ETHYLENE
WITH METHYL METHACRYLATE

Leshchenko S. S., Il'icheva Z. F., Dushechkin A. P.,
Ivanov V. I., Slovokhotova N. A.

S u m m a r y

Features of radiation-chemical processes in copolymers of ethylene with methyl methacrylate having 0.6-33 mol % of MMA units have been studied. For the sample having 33 mol % of MMA units of initial stage of irradiation the predominance of radiation-induced degradation is observed. Further irradiation of all copolymers under study is accompanied by radiation-induced crosslinking resulting in formation >90% of gel fraction. On the basis of the data on the change of IR-spectra the schemes of radiation-chemical reactions are proposed. The presence of MMA units in the PE chain is shown to distort the random character of radiation-chemical processes. The probability of the transfer of adsorbed energy to these units and of their participation in a reaction is increased.