

УДК 541(64+515+15)

**ОБРАЗОВАНИЕ И РЕАКЦИИ МАКРОРАДИКАЛОВ
ПРИ РАДИОЛИЗЕ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЭТИЛЕН — АЭРОСИЛ**

Ларина Т. Г., Клиншпонт Э. Р.

Методами ЭПР, электронной спектроскопии и гель-золь-анализа исследованы образование и реакции макрорадикалов в наполненном аэросилом ПЭ. Установлен ряд особенностей радиолиза при малых поглощенных дозах: в композициях при 77 К наряду с алкильными образуются гидропероксидные радикалы, следовые количества аэросила сенсибилизируют радиационно-химический выход макрорадикалов и увеличивают их термическую стабильность. При больших поглощенных дозах (~500 кГр) термическая стабильность макрорадикалов не зависит от состава композиций. Присутствие аэросила не влияет на радиационно-химические процессы межмолекулярного сшивания в полимерной матрице.

Изучение радиационно-химических процессов в наполненных полимерах актуально в связи с широким использованием композиционных материалов в современной технике. Основные результаты в этом направлении обобщены в работах [1, 2]. Однако практически не исследованы радиационные процессы в наполненных полимерах при малых поглощенных дозах, когда влияние гетерогенности системы на радиолиз наиболее заметно, так как первоначально образование промежуточных активных частиц происходит в дефектных местах полимерной матрицы (примеси, биографические дефекты, граница раздела фаз и т. д.) [3, 4]. В настоящей работе сделана попытка восполнить этот пробел на примере композиций ПЭ с аэросилом (АЭ).

Композиции ПЭНП и АЭ-300 готовили смешением на вальцах на воздухе при 435 К с последующим прессованием пленок толщиной 100–150 мкм. Концентрация АЭ составляла 0,03–12 вес.%. Перед облучением образцы вакуумировали до остаточного давления 1 Па в течение 2 ч. Облучение проводили при 77 К на установке ^{60}Co при мощности дозы 2 Гр/с. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре РЭ-1306. Информацию обрабатывали на ЭВМ типа Д3-28. Ошибка определения относительной концентрации радикалов не превышала 5 %. Термическую стабильность радикалов исследовали выдерживанием образцов в течение 10 мин в парах азота соответствующей температуры с последующей регистрацией при 77 К. Гель-фракцию определяли экстракцией растворимой части композиции в кипящем ксилоле до постоянного веса (24 ч).

Анализ и сравнение формы спектров ЭПР радикалов в облученных при 77 К композициях ПЭ – АЭ, исходном и вальцованным ПЭ показывают, что форма спектров слабо зависит от наличия АЭ в полимере (рис. 1). Необычно то, что в области малых поглощенных доз (1–30 кГр) при 77 К в спектрах композиции наряду с алкильными макрорадикалами (6 линий сверхтонкой структуры (СТС) с расщеплением 3 мТл) наблюдается асимметричная линия, характерная для пероксидных радикалов (рис. 1, *г*, *д*).

По соотношению интенсивностей компонентов пероксидных и алкильных радикалов (соответственно компоненты 1 и 2 в спектрах на рис. 1) установлено, что концентрация пероксидных радикалов не коррелирует с количеством АЭ в ПЭ, зависит от поглощенной дозы и достигает предельных значений при дозе ~30 кГр (рис. 2), составляя 25–30 % от общей концентрации. Пероксидные радикалы наблюдаются также в облученном при 77 К предварительно вальцованным ПЭ, в то время как в исходном ПЭ в тех же условиях они не замечены (рис. 1, *а*–*в*). По всей видимости,

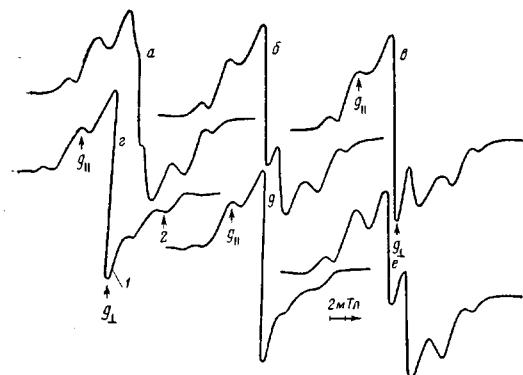


Рис. 1

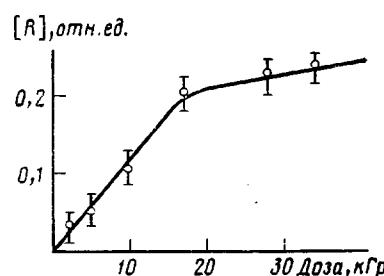


Рис. 2

Рис. 1. Спектр ЭПР, облученных при 77 К композиций ПЭ – АЭ и полимерной составляющей: *а* – ПЭ исходный; *б* – ПЭ, вальцованный 30 мин; *в* – ПЭ, вальцованный 1 ч; *г* – ПЭ+0,05 вес.% АЭ; *д* – ПЭ+12 вес.% АЭ, поглощенная доза 4 кГр; *е* – ПЭ+0,05 вес.% АЭ, поглощенная доза 500 кГр

Рис. 2. Зависимость относительной концентрации пероксидных радикалов от поглощенной дозы в наполненном ПЭ, $T_{обл}=77$ К

образование пероксидных радикалов при низкотемпературном радиолизе наполненного ПЭ связано со способом предварительной обработки полимера. Этот вывод подтверждается зависимостью количества пероксидных радикалов от времени вальцевания (рис. 1, б, в).

Можно предположить следующие пути образования пероксидных радикалов: окисление алкильных макрорадикалов растворенным в полимере кислородом; радиационное разложение гидропероксидов, появляющихся в расплаве при вальцевании полимера на воздухе; захват растворенным кислородом атомарного водорода, образующегося при радиолизе полимера. Первые два пути мало вероятны, так как окисление алкильных макрорадикалов при температуре радиолиза 77 К требует определенной энергии активации [5], а при радиационном разложении гидропероксидов происходит преимущественно разрыв связи О–О [3]. Поскольку радиационно-химические процессы локализуются в начальный момент времени в дефектных местах полимера [4, 6], вероятно, что при низкотемпературном радиолизе вальцованного ПЭ (с АЭ и без него) первоначально алкильные радикалы образуются вблизи растворенного кислорода и отрывающиеся при этом атомы водорода захватываются молекулами O_2 , образуя гидропероксидные радикалы. Такого типа реакции наблюдались при радиолизе жидкостей, содержащих растворенный кислород [7].

В спектрах ЭПР облученных при 77 К композиций ПЭ – АЭ можно выделить 6 линий СТС алкильных макрорадикалов $\sim CH_2CHNCH_2 \sim$. С увеличением поглощенной дозы спектр становится более разрешенным (рис. 1, г, е). Это связано с рядом причин. При малых дозах в полимере наряду с алкильными образуются радикалы примесных групп и молекул. По мере облучения примеси «выгорают» и вклад их в спектр ЭПР уменьшается. Кроме того, уширение компонентов спектра алкильных радикалов при малых дозах обусловлено, вероятно, диполь-дипольным взаимодействием вследствие повышенной локальной концентрации радикалов в дефектных местах, например, на поверхности кристаллитов, а также различием молекулярных конформаций радикалов в аморфной фазе и на поверхности кристаллитов, что обуславливает вариации величин сверхтонкого расщепления [8]. При больших поглощенных дозах (500 кГр) роль дефектов нивелируется, форма спектров ЭПР радикалов в ПЭ с АЭ и без него совпадает и характерна для алкильных радикалов в ПЭ (рис. 1, д).

Радиационно-химический выход радикалов в композициях ПЭ – АЭ определяли на линейном участке кривой накопления в интервале доз 1–80 кГр в расчете на энергию, поглощенную всей системой. Экспериментальные результаты с доверительной вероятностью 0,95 показывают, что

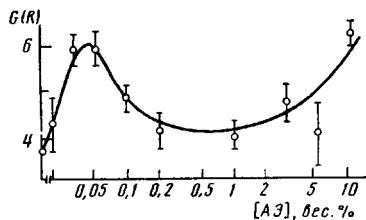


Рис. 3

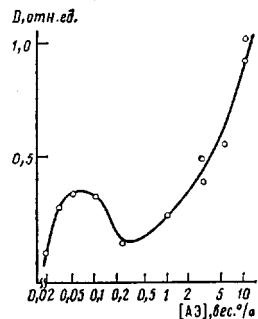


Рис. 4

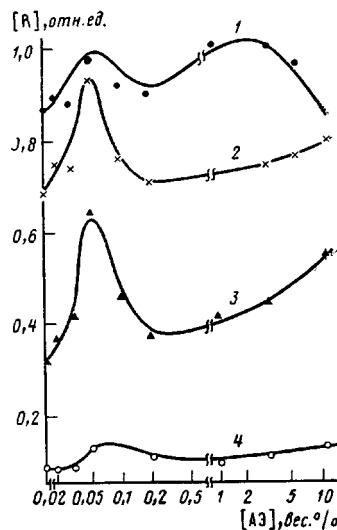


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость радиационно-химического выхода радикалов G от содержания АЭ в ПЭ

Рис. 4. Зависимость оптической плотности в области длин волн $\lambda = 200-300$ нм при 300 К от содержания АЭ в ПЭ

Рис. 5. Изменение относительной концентрации макрорадикалов в композициях ПЭ – АЭ при 110 (1), 150 (2), 230 (3) и 273 К (4) при облучении ($D=15$ кГр)

при малых концентрациях АЭ выход радикалов увеличивается (рис. 3). Этот эффект нельзя связать с процессами передачи энергии от наполнителя к полимеру на границе раздела, так как при практически одинаковой электронной плотности компонентов доля энергии, поглощенная АЭ при незначительных его количествах, очень мала.

Увеличение эффективности образования радикалов в композиции ПЭ – АЭ при малом содержании АЭ можно объяснить на основе представлений о различии радиационно-химических выходов радикалов в аморфной, кристаллической областях полимера и межфазном слое, разделяющем эти фазы. Известно, что в ПЭ выход радикалов составляет 2,95 в аморфной, 1,8 в кристаллической фазах и достигает максимального значения 10 в межфазном слое [9]. При охлаждении расплава ПЭ с малым содержанием АЭ частицы наполнителя способствуют образованию мелкокристаллической структуры полимерной матрицы [2]. При этом заметно возрастает граница раздела между кристаллической и аморфной фазами полимера и за счет вклада межфазного слоя должен увеличиваться радиационно-химический выход радикалов. Действительно (табл. 1), введение незначительных количеств АЭ в ПЭ приводит к увеличению степени кристалличности полимера при уменьшении размера кристаллитов, что свидетельствует в пользу образования мелкокристаллической структуры.

Таблица 1

Плотность ρ , степень кристалличности χ и размер кристаллитов L наполненного ПЭ

Материал	ρ , г/см ³	χ , %	L , нм	Материал	ρ , г/см ³	χ , %	L , нм
ПЭ	0,922	34	16,2	ПЭ + 0,21% АЭ	0,920	36	15,9
ПЭ вальцованный	–	31	–	ПЭ + 3% АЭ	0,872	32	16,2
ПЭ + 0,03% АЭ	0,926	35	14,4	ПЭ + 12% АЭ	0,701	36	16,1

Структурирующее влияние следовых количеств АЭ подтверждается данными по оптической плотности наполненного ПЭ (рис. 4). Обращает на себя внимание совпадение областей максимумов на кривых зависимости выхода радикалов (рис. 3) и оптической плотности (рис. 4) от концентрации АЭ. Изменение характера рассеяния света при малом содержании АЭ в ПЭ вызвано возрастанием рассеяния на кристаллитах из-за увеличения их числа в случае мелкокристаллической структуры. Рассеяние на частичках АЭ реализуется при больших концентрациях наполнителя. На рис. 4 видно монотонное увеличение оптической плотности при содержании АЭ 1–12 вес. %.

Таким образом, эффект сенсибилизации образования радикалов в ПЭ под влиянием следовых количеств АЭ хорошо описывается в рамках представлений о существенной роли дефектов в радиационном поражении твердых полимеров, причем роль наполнителя заключается в изменении дефектности полимерной матрицы, когда вследствие структурирующего влияния АЭ увеличивается поверхность раздела между кристаллической и аморфной фазами полимера.

Термическая стабильность макрорадикалов, образующихся при 77 К в ПЭ, наполненном АЭ, исследована при малых 15 кГр и больших 500 кГр поглощенных дозах. Присутствие аэросила повышает термическую стабильность радикалов в композициях, облученных малыми дозами (рис. 5). Наибольшая стабильность радикалов наблюдается при незначительном (0,05 вес. %) и при достаточно большом (12 вес. %) содержании наполнителя. Аналогичное влияние наполнителя на термическую стабильность макрорадикалов в ПП отмечено в работе [2].

Особенности рекомбинации радикалов в наполненном ПЭ при малых дозах можно объяснить следующим образом. По мере разогревания композиций до температуры стеклования в основном погибают радикалы в аморфной фазе полимера и остаются те, что стабилизировались вблизи кристаллитов и на их поверхности, т. е. в межфазном слое. Можно полагать, что максимумы на кривых $[R]$ — вес. % АЭ при малых концентрациях наполнителя (рис. 5) определяются дополнительным количеством радикалов, образующихся и стабилизирующихся в межфазном слое полимерной матрицы. Это подтверждается тем, что количество радикалов в области максимумов в 2–3 раза выше, чем в чистом полимере, и во столько же раз различаются величины выхода радикалов в аморфной, кристаллической фазах и межфазном слое ПЭ [9]. Таким образом, повышенная термическая стабильность макрорадикалов в ПЭ со следовыми количествами АЭ при малых поглощенных дозах связана с существенным вкладом границы раздела между кристаллической и аморфной фазами полимера в процесс образования и стабилизации радикалов.

В композициях, облученных при 77 К дозой 500 кГр, термическая стабильность макрорадикалов существенно выше, чем при малых дозах, и относительная концентрация радикалов в интервале температур 77–173 К практически не зависит от состава композиций. По-видимому, в процессе длительного облучения в полимерной матрице возникают дефекты, приводящие к прекращению стока поглощенной энергии излучения на границу между кристаллической и аморфной фазами полимера и способствующие преимущественному образованию и стабилизации радикалов внутри кристаллитов. С этим связано увеличение термической стабильности макрорадикалов; об этом же свидетельствует лучшее разрешение спектров ЭПР при больших поглощенных дозах (рис. 1, 2, е), так как образование и стабилизация радикалов внутри кристаллитов уменьшают число возможных конформаций радикалов.

Следствием рекомбинации радикалов является сшивание полимерных цепей. Имеющиеся в литературе данные по сшиванию наполненного ПЭ [10–12] носят противоречивый характер.

В настоящей работе изучали образование гель-фракции в композициях ПЭ – АЭ, облученных на воздухе при комнатной температуре дозами 10–100 кГр. Экспериментальные результаты представлены в табл. 2. Для их обработки неприменима модель Чарлзби – Пиннера, использованная ра-

Таблица 2

Содержание гель-фракции в наполненном ПЭ
 $(T_{обл}=300 \text{ К}, \gamma\text{-излучение на воздухе})$

Материал	Содержание гель-фракции (%) при поглощенной дозе, кГр					
	10	20	30	40	50	100
ПЭ вальцованный	15	27	29	31	64	65
ПЭ + 0,02% АЭ	—	29	29	33	64	64
ПЭ + 0,03% АЭ	15	21	29	40	62	64
ПЭ + 0,05% АЭ	14	18	—	21	43	—
ПЭ + 0,11% АЭ	—	20	32	30	63	—
ПЭ + 0,21% АЭ	12	31	30	35	58	—
ПЭ + 1% АЭ	17	33	31	30	65	—
ПЭ + 3% АЭ	18	—	33	39	66	—
ПЭ + 6% АЭ	18	23	32	34	56	74
ПЭ + 12% АЭ	18	28	44	47	62	64

нее [12], так как данные по образованию и рекомбинации макрорадикалов в наполненном ПЭ свидетельствуют о неравномерности пространственного распределения промежуточных активных частиц, что приводит к пространственной неравномерности процессов сшивания.

Из табл. 2 видно, что эффективность образования гель-фракции не зависит от наличия в полимере АЭ. Это связано, вероятно, с рядом причин. Введение АЭ мало меняет степень кристалличности ПЭ (табл. 1), поэтому эффективность сшивания в кристаллической фазе полимера практически не меняется. В аморфной фазе по мере увеличения концентрации наполнителя вследствие разрыхления полимерной матрицы возрастает вклад конкурирующего процесса деструкции. Что касается межфазного слоя, то благодаря особенностям его микроструктуры (размер петель, их взаимное расположение) межцепная передача валентности затруднена и при рекомбинации радикалов наряду с процессами межмолекулярного вероятны процессы внутримолекулярного сшивания.

Таким образом, отсутствие видимой зависимости величины гель-фракции от содержания АЭ в ПЭ связано с рядом одновременно протекающих радиационно-химических процессов образования и гибели радикалов, внутри- и межмолекулярного сшивания, деструкции.

Авторы благодарят И. В. Исакова за определение степени кристалличности и размеров кристаллитов и С. И. Розмана за определение плотности наполненного ПЭ.

ЛИТЕРАТУРА

- Стрелко В. В., Швец Д. И., Картель Н. Т., Супруненко К. А., Дорошенко В. И., Кабакчи А. М. Радиационно-химические процессы в гетерогенных системах на основе дисперсных окислов. М., 1981.
- Гордиенко В. П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев, 1985.
- Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. С. 36, 215.
- Хамидова Л. Г., Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17, № 2, С. 124.
- Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М., 1972, С. 356.
- Хамидова Л. Г., Жданов Г. С., Кирюхин В. П., Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19, № 1, С. 9.
- Пикаев А. К., Кабакчи С. А., Макаров И. Е., Ершов Б. Г. Импульсный радиолиз и его применение. М., 1980. С. 130.
- Shimada S., Maeda M., Hori Y., Kashiwabara H. // Polymer. 1977. V. 18. № 1. P. 19.
- Nagumara T., Kasumoto N., Takayanagi M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. P. 2357.
- Гордиенко В. П., Картель Н. Т., Супруненко К. А., Дорошенко В. И., Кабакчи А. М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1737.

11. Chappas W. J., Silverman J. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1979. V. 17. P. 5.
12. Ляпина Т. Г., Клиншпонт Э. Р. Воздействие ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы. Кемерово, 1982. С. 24.

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

Поступила в редакцию
5.I.1987

FORMATION AND REACTIONS OF MACRORADICALS DURING RADIOLYSIS OF POLYETHYLENE -- AEROSIL COMPOSITION

Larina T. G., Klinshpont E. R.

Summary

Formation and reactions of macroradicals in PE filled with aerosil have been studied by ESR, electron microscopy and gel-sol analysis methods. Some features of radiolysis for small absorbed doses have been found: at 77 K besides alkyl radicals the hydroperoxide ones are also formed, the trace aerosil amounts sensitize the radiation-chemical yield of macroradicals and enhance their thermal stability. For high absorbed doses ~500 kGr thermal stability of macroradicals does not depend on composition. Aerosil presence does not affect the radiation-chemical processes of intermolecular crosslinking in a polymer matrix.