

исследованных нами областей спектра). Это комплексообразование просто в силу закона действующих масс должно дополнительно усиливаться в анионном ПАН, ибо он разветвлен. Пока не доказано обратное, не исключено и прямое комплексообразование через водородные связи между ПАН и ПАК [9].

Такое комплексообразование может явиться дополнительным фактором, влияющим (тормозящим или ускоряющим) на «основные» спектральные отклики системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кубасова Н. А., Динь Суан Динь, Гейдерих М. А., Шишкина М. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 162.
2. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хутарева Г. В. // Химия полисопряженных систем. М., 1972. 270 с.
3. Романова Е. П., Румынская И. Г., Сыркина М. Г., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 45.
4. Bewers R. B. // Macromolc. Rev. 1968. V. 3. P. 113.
5. Boileau S., Sigwalt P. // Bull. Soc. chim. France. 1968. № 4. P. 1418.
6. Romanova E. P., Rumynskaya I. G., Agranova S. A., Frenkel S. Ya. // Acta Polymetrica. 1989. В. 40. № 10. S. 639.
7. Романова Е. П., Румынская И. Г., Агранова С. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 615.
8. Баскара Ра С. М. // Матер. междунар. симпоз. по полимерам. 1967. М., 1968. С. 145.
9. Бижендина Л. А. Дис. ... д-ра хим. наук. Алма-Ата: Ин-т химических наук АН КазССР, 1988. 292 с.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
02.07.90

УДК 541.64 : 543.422.27

© 1991 г. Е. Г. Евтушенко, С. Т. Янкова, В. П. Гордиенко

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ОБЛУЧЕНИГО ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО АЭРОСИЛОМ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ

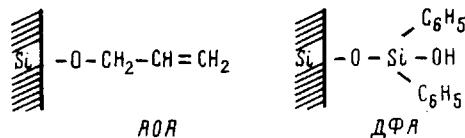
Изучено влияние аэросила с привитыми аллильными или фенильными группами на накопление и стабилизацию алкильных радикалов в ПЭВП, содержащем эти наполнители или немодифицированный аэросил в количестве ~0,08–8,0 об.%. На образование радикалов, зафиксированных при 77 К, природа и количество исследуемых наполнителей не влияют. При комнатной температуре количество стабилизировавшихся в кристаллической фазе ПЭВП алкильных радикалов почти на порядок ниже, чем при 77 К, и имеет сложную экстремальную зависимость от содержания наполнителя в композиции, что связано с влиянием последнего на кристаллическую структуру ПЭВП.

Образующиеся при облучении полимеров макрорадикалы являются спиновыми метками полимерных молекул. Характер их накопления и стабилизации, а также форма спектра ЭПР зависят не только от химической природы макромолекулы, но и от ближайшего окружения сегмента, несущего неспаренный электрон, и могут дать дополнительную информацию о первичной структуре полимера.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей образования и стабилизации алкильных радикалов в ПЭВП, содержащем аэросил, и его модификации с привитыми к поверхности аллильными или фенильными

группами. Интерес к этой системе вызван тем, что, как показано ранее [1, 2], в результате радиационной модификации таких композиций они достигают высоких физико- и термомеханических показаний.

Использовали ПЭВП марки 21008-075 с плотностью 958 кг/м<sup>3</sup>. Наполнителями служили аэросил марки А-300 и синтезированные на его основе аллилоксиаэросил (АОА) [3] и дифенилаэросил (ДФА) [4] следующего схематического строения:



Количество привитых на поверхности аэросила групп не превышает 50% от содержания гидроксильных групп [4]. АОА термически устойчив до 473 К, ДФА – до 573 К [3, 4]. Получение композиций ПЭВП с наполнителями в количестве от ~0,08 до ~8,0 об.% осуществляли в расплаве полимера при 433 К в течение 30 мин на пластографе Брабендера. Из полученных композиций горячим прессованием получали пластины толщиной 250 мкм. Облучение осуществляли  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  на установке УК-250000 при 77 К в вакуумированных до  $1,3 \cdot 10^{-2}$  Па ампулах дозой 40 кГр или на ускорителе электронов УЭ-0,4 М без термостатирования на воздухе дозой 60 кГр. В последнем случае образцы до измерения хранили при 273 К. Запись спектров ЭПР проводили на спектрометре ИРЭС-1001 или «Varian E-9» при температуре жидкого азота или комнатной. Мощность СВЧ не превышала 0,05 мВт, что ниже уровня насыщения сигнала. Стабильность работы прибора контролировали по стандартному образцу. Отклонения не превышали  $\pm 1,5\%$ . Статистическую обработку результатов измерений проводили по пяти-шести параллельным образцам для каждой точки при 95%-ном доверительном интервале. Относительную концентрацию алкильных радикалов определяли двойным графическим интегрированием крайних компонент спектра ЭПР, которые не перекрываются сигналами других радикалов.

В облученных при 77 К композициях во всем интервале концентраций наполнителя сигнал ЭПР соответствует алкильному радикалу ПЭ [5]. Количество алкильных радикалов в ПЭВП при дозе 40 кГр порядка  $10^{19}$  спин/г и не зависит от содержания наполнителя и его природы. Обработка по методу наименьших квадратов дает для каждого наполнителя следующие зависимости в относительных единицах (за 100 принято количество алкильных радикалов в ненаполненном ПЭВП):

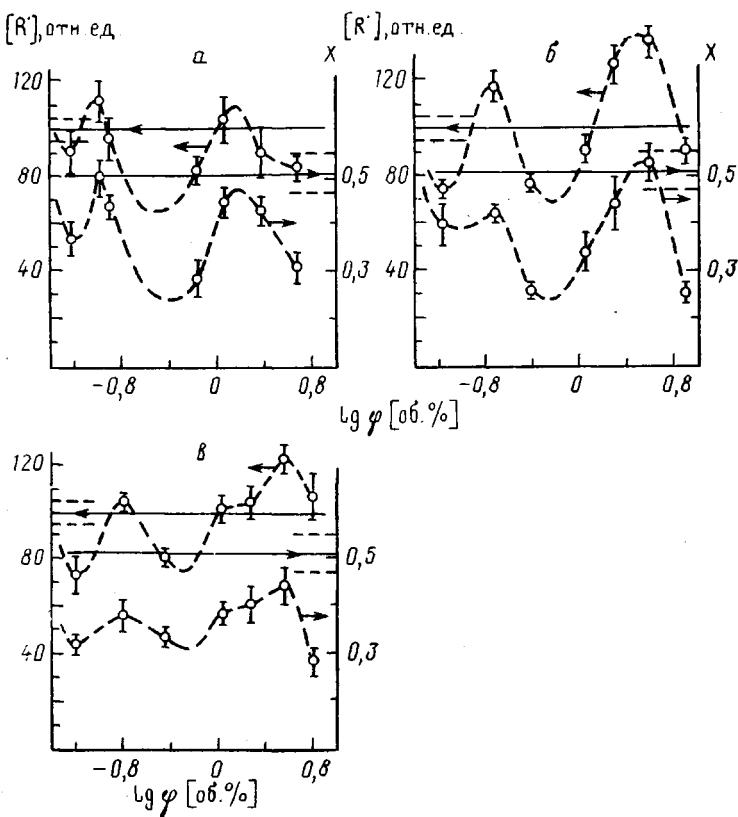
$$[\text{R}'] = (96,8 \pm 3,4) + (0,0 \pm 1,0) \varphi \text{ об. \% (A-300)}$$

$$[\text{R}'] = (96,3 \pm 4,8) - (0,9 \pm 1,4) \varphi \text{ об. \% (АОА)}$$

$$[\text{R}'] = (97,6 \pm 5,7) + (1,5 \pm 1,9) \varphi \text{ об. \% (ДФА)},$$

т. е. прямые с учетом точности эксперимента параллельны оси абсцисс и совпадают друг с другом.

При 77 К алкильные радикалы фиксируются как в аморфной, так и в кристаллической фазах ПЭВП. При комнатной температуре алкильные радикалы стабилизируются только внутри кристаллитов или на их поверхности [6], а форма спектра ЭПР зависит от места их локализации. Радикалы на поверхности кристаллита дают спектр с широкими линиями, а внутри кристаллитов – с более узкими. В работе [6] введен параметр резкости спектра алкильных радикалов для характеристики их преобладающей локализации. При комнатной температуре в облученном ПЭ возрастает также количество образовавшихся алкильных радикалов [5]. В исследуемых композициях ПЭВП, облученных на ускорителе электронов



Зависимость концентрации  $[R']$  и резкости спектра ЭПР  $X$  алкильных радикалов в облученном дозой 60 кГр наполненном ПЭВП от содержания наполнителя: а – А-300, б – АОА, в – ДФА. Горизонтальные линии относятся к ненаполненному ПЭВП. Облучение и запись спектров при комнатной температуре

дозой 60 кГр, в суперпозиции сигналов значительно преобладает алкильный радикал, в результате чего сохраняется шестилинейный спектр ЭПР с общей шириной 165 Гс, концентрация радикалов порядка  $(3-4) \cdot 10^{18}$  спин/г.

Зависимость количества стабилизировавшихся алкильных радикалов от содержания наполнителя оказалась сложной. Из результатов, представленных на рисунке, видно, что параметр резкости спектра повторяет ход концентрационной зависимости. Такая симбатность соответствует тому, что радикалы, образующиеся в объеме кристаллита, более стабильны, чем на его поверхности [6]. Облучение систем ПЭВП – наполнитель осуществлялось небольшими дозами, что не влечет за собой существенных изменений исходной структуры полимера [1]. Следовательно, кристаллическая структура ПЭ в композициях, содержащих различное количество наполнителя, сложным образом зависит от содержания последнего. Аналогичный ход зависимости локализации алкильных радикалов ПЭВП для композиций с исходным аэросилом и содержащих аэросил с привитыми органическими группами различной природы исключает элемент случайности и соответствует представлению о влиянии концентрации наполнителя на формирование кристаллической структуры полимера [1]. Полученные результаты по стабилизации алкильных радикалов в кристаллической фазе ПЭВП не полностью согласуются с данными по кристалличности этих систем, определенных методом ДТА, который показывает увеличение кристалличности при небольшом наполнении (0,2 об. %) и затем постепенное

снижение кристалличности ниже исходного уровня [2]. Можно предположить, что изменяется не только количество кристаллической фазы, но и совершенство кристаллитов, на которые эти методы реагируют по-разному.

Сигналы наполнителей [7] обнаружены только при содержании последних в композиции ~8 об.% путем вычитания из спектра ЭПР композиции спектра ненаполненного ПЭВП. При меньшем наполнении, в том числе ~4 об.%, когда наблюдается повышенная стабилизация алкильных радикалов, сигналы наполнителя не обнаружены, что не связано с чувствительностью прибора. При облучении многокомпонентной системы зафиксировать индивидуальные продукты радиолиза каждого компонента возможно только в случае гетерогенной системы, исключающей взаимодействие продуктов радиолиза на более ранних стадиях. Можно заключить, что при введении ~8 об.% наполнителя происходит его значительная агрегация,

Исследованные наполнители активно влияют на образование сшивок в ПЭВП [2]: АОА повышает их выход, а ДФА — понижает по сравнению с А-300. Следовательно, взаимодействие продуктов радиолиза полимеров с наполнителем происходит или за счет радикалов аморфной фазы, или на стадии ион-молекулярных реакций в ходе облучения и не находит отражения в спектрах ЭПР в данных условиях эксперимента. Некоторые соображения о возможных механизмах взаимодействия продуктов радиолиза ПЭВП с функциональными группами наполнителя изложены в работе [2].

Из полученных результатов следует, что на образование радикалов, зафиксированных при 77 К в полимерной фазе, исследованные наполнители не оказывают антирадиационного или сенсибилизирующего действия. На стабилизацию алкильных радикалов в кристаллической фазе ПЭВП при комнатной температуре больше влияет способность наполнителя изменять совершенство кристаллической структуры полимера, чем взаимодействие полимера или его радикалов с функциональными группами наполнителя на ранних стадиях радиолиза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордиенко В. П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев, 1985. 174 с.
2. Гордиенко В. П., Янкова С. Т., Касперский А. В. // Композиционные полимерные материалы. 1989. № 42. С. 20.
3. Неймарк И. Е., Чуйко А. А., Слинякова И. Б. // Высокомолек. соед. А. 1961. Т. 3. № 5. С. 711.
4. Бурушкина Т. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР, 1963. 18 с.
5. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. Н. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М., 1972. 480 с.
6. Shimada S., Maeda M., Hori Y., Kashiwabara H. // Polymer. 1977. V. 18. № 1. P. 19.
7. Бурушкина Т. Н., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия. 1965. Т. 1. № 3. С. 394.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию  
02.07.90