

УДК 541.15+541.64

ХИМИЯ

А. П. МАЛЬЦЕВА, В. П. ГОЛИКОВ, С. С. ЛЕЩЕНКО,
В. Л. КАРПОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ СТИРОЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ В γ -ОБЛУЧЕННЫХ СОПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА СО СТИРОЛОМ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 12 III 1975)

При радиоллизе полиэтилена (ПЭ) происходит образование свободных радикалов, межмолекулярных сшивок, изменение степени ненасыщенности, выделение водорода и другие радиационно-химические превращения (¹⁻⁴). Это приводит к изменению структуры ПЭ и ухудшению его физико-механических свойств. Повышение радиационной стойкости ПЭ осуществляется за счет введения добавок антирадов. В работе (⁵) было показано, что статистические сополимеры этилена со стиролом (СЭС) обладают повышенной радиационной стойкостью.

В данной работе γ -облученные сополимеры этилена со стиролом были экспериментально изучены методами э.п.р., у.-ф., и.-к. спектроскопии, масс-спектрометрии и другими физико-химическими методами с целью получения максимально полной картины радиационно-химических процессов, протекающих в СЭС, а также с целью наиболее объективной оценки защитного действия этиленовой цепи стирольными звеньями. При низкотемпературном γ -радиоллизе в СЭС происходит образование свободных радикалов, межмолекулярных сшивок, накопление и гибель двойных связей разного типа, выделение водорода. Однако характер радиационно-химических процессов (в частности, радиационно-химический выход G) существенно зависит от дозы облучения и содержания стирола в сополимере.

Таблица 1

Выходы радикалов $G(R)$ и транс-виниленовых двойных связей $G(TV)$ в сополимерах этилена со стиролом (СЭС) для разных участков доз облучения (Мрад)

Содержа- ние стирола в СЭС, мол. %	$G(R)$, 1/100 эв		$G(TV)$, 1/100 эв		Содержа- ние стирола в СЭС, мол. %	$G(R)$, 1/100 эв		$G(TV)$, 1/100 эв	
	10—60	60—150	10—60	60—150		10—60	60—150	10—60	60—150
ПЭНП	2,45	2,45	1,18	1,18	10	1,80	0,75	0,36	0
1	2,20	2,20	—	—	35	0,48	0,48	0,10	0,10
5	1,80	0,40	0,33	0	85	0,22	0,22	—	—

При дозах, больших 60 Мрад, выходы всех радиационно-химических продуктов в СЭС с содержанием стирола до 10 мол. % уменьшаются по сравнению с соответствующими выходами в интервале доз 0—50 Мрад (табл. 1). Наиболее резко это выражено для сополимера с концентрацией стирола 5 мол. % (СЭС-5) (табл. 1).

Для оценки эффективности защитного действия стирольных звеньев мы использовали параметр $K = G_{\text{теор}} - G_{\text{факт}}$, где $G_{\text{теор}}$ и $G_{\text{факт}}$ соответственно

величины выходов радиационно-химических процессов, рассчитанных теоретически (пропорционально электронной доле компонентов) и полученных экспериментально. На рис. 1 приведена зависимость параметра K от электронной доли стирола в сополимере. Максимальный защитный эффект, как видно из рис. 1, наблюдается в СЭС-5.

В работе (⁶), измеряя выход водорода в сополимерах стирола с акрилонитрилом, обнаружили максимальный защитный эффект в сополимере с 5 мол. % стирола. Однако объяснения этому эффекту в (⁶) не дано.

В у.-ф. спектрах поглощения облученных сополимеров появляется новая полоса с максимумом 325 нм, причем ее интенсивность увеличивается с дозой облучения (рис. 2). На кривой зависимости интенсивности этой полосы от содержания стирола в облученных одной дозой СЭС наблюдается максимум, отвечающий концентрации стирола 5 мол. % (рис. 3). По-видимому, появление полосы 325 нм в облученных СЭС связано с образованием в них структур, содержащих двойные связи в метиленовых последовательностях, сопряженные с фенильными группами. Такие структуры накапливаются в достаточном количестве только при дозах, больших 60 Мрад (рис. 2).

Структуры, содержащие двойные связи в метиленовых последовательностях, сопряженные с фенильными группами, во-первых, накапливаются в максимальном количестве при тех

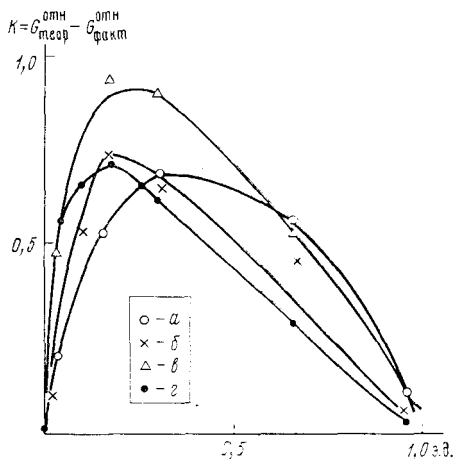


Рис. 1. Зависимость параметра K от электронной доли стирола в сополимерах: а — K сшивания, б — K радикалов, в — K трансвиниленовых связей, г — K газовыделения

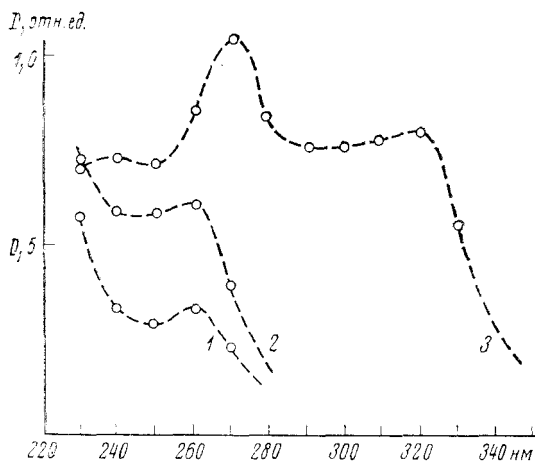


Рис. 2

Рис. 2. Электронные спектры поглощения облученного разными дозами СЭС-5 при 196° К. 1 — 7 Мрад, 2 — 30 Мрад, 3 — 70 Мрад. Температура записи спектров 196° К

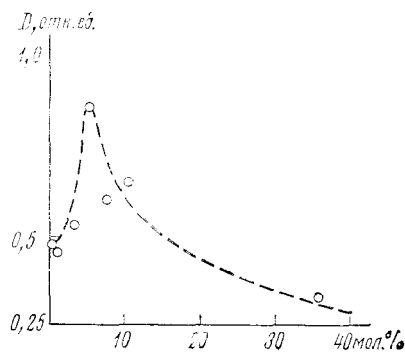


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость изменения интенсивности полосы 325 нм в относительных единицах от содержания стирола в сополимерах

же дозах, при которых происходит снижение выходов радиационно-химических процессов (т. е. больше 60 Мрад) и, во-вторых, минимум выхода радиационно-химических продуктов соответствует содержанию стирола

5 мол.%, для которого характерно образование максимального количества таких структур (ср. рис. 3 и табл. 1).

Образование в процессе радиолиза структур, содержащих двойные связи, сопряженные с фенильными группами, по-видимому, способствует более эффективному рассеянию поглощенной сополимером энергии, чем в случае одиночных фенильных колец, что приводит, в свою очередь, к аномально большому защитному эффекту метиленовой цепи при высоких дозах облучения.

По-видимому, в СЭС-5 наблюдаются оптимальные условия для образования структур, содержащих двойные связи, сопряженные с фенильными кольцами. По нашему мнению, при меньшем содержании стирола уменьшается вероятность сопряжения двойных связей с фенильными группами из-за большой длины метиленовой последовательности и малой концентрации стирольных звеньев. При большем содержании стирола, чем 5 мол.%, по-видимому, уменьшается вероятность образования двойных связей в метиленовых последовательностях за счет увеличения числа фенильных групп в расчете на единицу длины метиленовой последовательности.

Аномально большой защитный эффект в СЭС-5 можно было бы объяснить не только образованием структур, содержащих двойные связи в метиленовых последовательностях, сопряженные с фенильными группами, но также и особенностями исходной структуры этого сополимера. Однако в нашей работе было показано, что такие структурные параметры, как степень кристалличности, коэффициент вращательной диффузии парамагнитного зонда монотонно изменяются с увеличением содержания стирола в СЭС. Методом и.-к. спектроскопии было также показано, что в СЭС с содержанием стирола до 10 мол.% преобладают структуры с равномерным распределением стирольных звеньев в этиленовых последовательностях. Следовательно, эти данные противоречат предположению о влиянии особенностей в структуре сополимера на аномально большой защитный эффект.

Таким образом, максимальный защитный эффект при радиолизе СЭС-5 обусловлен образованием в нем структур, содержащих двойные связи в метиленовых последовательностях, сопряженные с фенильными кольцами.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
7 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., v. A 249, 367 (1959). ² А. Г. Корицкий, Ю. Н. Молин и др., Высокомолек. соед., т. 1, 1182 (1959). ³ Н. А. Словохотова, В. Л. Карпов, В сб. Работы по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1955. ⁴ T. F. Williams, M. Dole, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 2919 (1959). ⁵ Р. А. Терреян, С. С. Лещенко и др., Пластич. массы, т. 7, 3 (1973). ⁶ E. J. Weber, H. Heusinger, Radiochim. acta, v. 4, 92 (1965).