

УДК 541.515:678.01:539.375

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. КИРЮХИН, Э. Р. КЛИНШПОНТ, В. К. МИЛИНЧУК

СТИМУЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ РАСТЯЖЕНИЕМ ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 20 XI 1975)

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал о закономерностях образования свободных радикалов в полимерах при механических воздействиях — растяжении, сжатии, разрушении (^{1,2}). В этих работах основное внимание уделялось закономерностям образования свободных радикалов и их последующим реакциям. Однако экспериментально слабо изучен вопрос о влиянии механических напряжений на

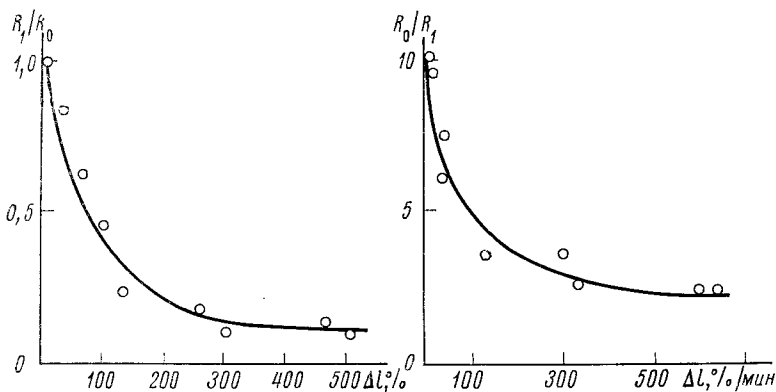


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Влияние степени ориентации на гибель свободных радикалов в ПЭНП при 300° К на воздухе. Скорость ориентации 100% в 1 мин. Здесь и на рис. 2 доза облучения 10 Мрад; R_0 — концентрация радикалов в неориентированном и R_1 — в ориентированном после облучения образцах; Δl — относительное удлинение образца

Рис. 2. Изменение концентрации свободных радикалов в ПЭНП в зависимости от времени растяжения при 300° К на воздухе. Степень ориентации 600%

протекание реакций свободных радикалов, образующихся в этих условиях. Решить этот вопрос можно путем предварительного облучения полимеров ионизирующим излучением с последующим воздействием механических напряжений.

В опытах были использованы неориентированные пленки полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), изотактического полипропилена (ПП) и поликапролактама (ПК) промышленного изготовления без стабилизирующих добавок. Облучение полимеров проводили в среде жидкого азота на γ -источнике Co^{60} при мощности дозы ~ 700 рад/сек. Ориентацию полимеров осуществляли на разрывной машине типа РМУ-005-1 на воздухе при 300° К. Для изучения влияния кислорода на реакции свободных радикалов

в процессе ориентации часть образцов ориентировали в закрытом боксе, который интенсивно продували азотом. Спектры э.п.р. регистрировали при 77° К на радиоспектрометре ЭПР-3. Сопоставление результатов проводили с контрольным образцом, который не подвергался ориентации.

Влияние степени ориентации на концентрацию свободных радикалов изучено на примере пленок ПЭНП толщиной 220 мкм. На рис. 1 приведена кривая, описывающая изменение концентрации свободных радикалов в образце в зависимости от степени ориентации по сравнению с контрольным образцом. Видно, что в результате ориентации происходит уменьшение общей концентрации свободных радикалов, причем падение концентрации тем значительнее, чем больше степень ориентации пленки.

Изменение концентрации свободных радикалов от времени растяжения пленки на воздухе показано на рис. 2. При быстрой ориентации (200—500% в 1 мин.) свободных радикалов исчезает в ~3 раза больше, чем в контрольном неориентированном образце. Снижение концентрации свободных радикалов до величины ~0,1 от исходной наблюдается, если ориентацию пленки проводить при низких скоростях ориентации (5—10% в 1 мин). В атмосфере азота в ПЭНП скорость исчезновения радикалов не зависит от скорости ориентации, а величина падения концентрации радикалов при всех условиях не превышает 3,5 раз.

Таким образом, в ПЭНП в условиях одноосной холодной ориентации происходит гибель свободных радикалов. Из сопоставления экспериментальных результатов на воздухе и в азоте следует, что, во-первых, ориентационная вытяжка пленки при 300° К существенным образом стимулирует реакции свободных радикалов, приводящие к их рекомбинации; во-вторых, на рекомбинацию радикалов при ориентации сильное влияние оказывает присутствие кислорода.

О стимулировании реакций свободных радикалов в полимерах путем растяжения свидетельствует также сопоставление спектров э.п.р. пленок ПЭНП, подвергнутых ориентации и контрольных (рис. 3). После ориентации на воздухе в γ -облученном образце ПЭНП регистрируется спектр э.п.р. перекисных радикалов (рис. 3а), в то время как в контрольном образце наблюдаются преимущественно алкильные радикалы. При ориентации образца в инертной среде в спектре э.п.р. представлены в основном сигнал аллильных радикалов и в небольшом количестве одиночная линия от поливинильных радикалов (3).

Для того чтобы отделить вклад реакций, приводящих к рекомбинации свободных радикалов, обусловленных перемещением макромолекул, от влияния кислорода, нами проведены описанные выше эксперименты на пленках ПП, в котором перекисные радикалы обладают по сравнению с ПЭНП более низкими константами скорости в реакции замещения $ROO\cdot + HR_i \rightarrow ROOH + \dot{R}_i$ (4). Было установлено, что при ориентации до предела в пленках ПП, содержащих перекисные радикалы, концентрация радикалов падала в ~3,3 раза. Причем эта величина не зависела от того, как проводилась ориентация — на воздухе или в атмосфере азота. В контрольном образце ПП за это же время концентрация радикалов практически не изменилась. Во всех случаях ориентации ПП регистрировали только спектр э.п.р. перекисных радикалов.

Полученные экспериментальные данные о гибели свободных радикалов при ориентации полимеров суммированы в табл. 1. Видно, что в изученных

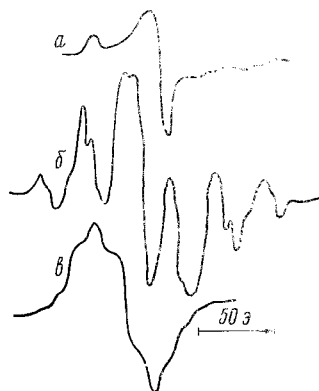


Рис. 3. Спектры э.п.р. ПЭНП. а — образец после облучения ориентирован на воздухе на 600%, б — не ориентирован, в — ориентирован в атмосфере азота на 600%

полимерах свободные радикалы при 300° К исчезают намного быстрее, если полимер подвергается одноосному растяжению.

Известно, что при ориентации в полимерах протекают сложные процессы перестроения надмолекулярной структуры, а также межмолекулярных перегруппировок (⁵). В их основе лежат конформационные превращения макромолекул, а также трансляционные смещения макромолекул как целого или их больших участков. Следовательно, в условиях ориентации повышается вклад рекомбинации радикалов по диффузионному механизму, когда радикалы перемещаются на большие расстояния, находясь в одном и том же месте на цепи полимера. В процессе ориентации могут ускоряться также реакции изомеризации и замещения, которые ответственны за

Таблица 1

Гибель свободных радикалов в полимерах в зависимости от скорости ориентации и окружающей среды при 300° К

Полимер	Начальная концентрация и структура радикалов	Удлинение, %	Во сколько раз уменьшается концентрация свободных радикалов	
			N ₂	O ₂
ПЭНП	$\sim 10^{18} \text{ г}^{-1}$ $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$	0	—	1,6 *
		600	3,1	3 **
		600	—	10 ***
ПП	$\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ $\cdot \text{ROO}$	до предела	3,3	3,3
ПК	$\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ $-\text{CH}_2\text{CONHCNCH}_2$	до предела	—	7 **

* Под нагрузкой без деформации за 60 мин.

** При скорости ориентации 500% в минуту.

*** При скорости ориентации 5% в минуту.

миграцию свободной валентности по полимеру. Вероятно, именно с ускорением миграции свободной валентности при ориентации ПЭНП связано образование аллильных и полиенильных радикалов и изменение направленности радикальных реакций в сторону образования внутримолекулярных двойных связей.

Скорость окисления макрорадикалов лимитируется скоростью диффузии кислорода в полимер. Ускорение процесса гибели радикалов при ориентации на воздухе может быть связано с увеличением скоростей как окисления радикалов, так и продолжения цепи окисления и реакций обрыва. Ориентация, прежде всего, влияет на стадию окисления радикалов $\dot{\text{R}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$, так как при растяжении может существенно увеличиться концентрация кислорода вблизи алкильного радикала за счет увеличения скорости диффузии растворенного кислорода при переходе полимера из твердого в вынужденное высокоэластическое и вязкотекучее состояние. Кроме того, не исключено, что при ориентации увеличивается константа скорости реакции отрыва водорода перекисными радикалами $\text{ROO} \cdot + \text{HR}_1 \rightarrow \text{ROOH} + \dot{\text{R}}_1$, поскольку в таком состоянии в полимере могут быть снижены стерические препятствия, определяющие предэкспонент константы скорости. Несомненно, на воздухе, как и в инертной среде, в условиях ориентации увеличивается скорость рекомбинации радикалов, которая определяет эффективность реакции обрыва цепи окисления.

Таким образом, путем растяжения полимеров можно ускорить процес-

сы с участием свободных радикалов, при этом в присутствии кислорода значительно возрастает скорость окисления свободных радикалов. Ориентацией можно повлиять на ход радикальных реакций в твердых полимерах без макроскопического разогрева образца.

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

Поступило
30 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Ю. Бутягин, Усп. хим., т. 40, 1935 (1971). ² В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, УФН, т. 106, 193 (1972). ³ С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов и др., ЭИР свободных радикалов в радиационной химии, М., «Химия», 1972, стр. 286. ⁴ Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., т. Б17, № 5 (1975). ⁵ В. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов и др., Высокомолек. соед., т. А15, 1407 (1973).