

5. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Радиационно-химические превращения полимеров – процессы, происходящие в полимерах при воздействии излучений высоких энергии и приводящие к изменению их химического состава и свойств.

При поглощении энергии излучения в качестве первичных продуктов образуются ионы, свободные электроны и возбужденные частицы. Вторичными продуктами радиолитического разложения полимеров являются радикалы и ион-радикалы, образующиеся при взаимодействии ионов, а также при распаде возбужденных ионов и молекул.

К основным радиационно-химическим превращениям полимеров относят: 1) образование химических связей между макромолекулами – «сшивание полимеров»; 2) разрыв связей в главных цепях и образование молекул меньшей длины – деструкция; 3) изменение числа и расположения двойных связей; 4) окисление.

В большинстве случаев все эти реакции протекают одновременно и независимо друг от друга. На свойства полимеров наиболее сильно влияют первые два процесса; по типу преобладающего из них полимеры можно разделить на сшивающиеся и деструктурирующие. Карбоцепные полимеры преимущественно сшиваются, когда каждый атом углерода главной цепи связан, по крайней мере, с одним атомом водорода. В том случае, если атомы углерода в главной цепи связаны с радикалами или атомами других элементов, полимеры преимущественно деструктурируются. Отклонение от этой закономерности наблюдается в случае поливинилового спирта, который при облучении в твердом состоянии преимущественно деструктурируется. Гетероцепные полимеры обычно деструктурируются, когда боковые заместители поляризуют и этим самым ослабляют связи главной цепи. Ниже приведен перечень полимеров, классифицированных по типу преобладающих радиационно-химических превращений.

Табл.4.

Полимеры, преимущественно сшивающиеся	
Полиэтилен	Синтетические каучуки (за исключением полиизобутилена)
Полипропилен	Полисилоксаны
Поливинилхлорид	Полиамиды
Полистирол	Полиэтиленоксид
Натуральный каучук	
Полимеры, преимущественно деструктурирующие	
Полиакрилонитрил	Политрифторхлорэтилен
Полиакриловая кислота и ее производные	Политетрафторэтилен
Поливинилпирролидон	Полиметакрилонитрил
Поливиниловые эфиры	Полиметакриловая кислота и ее производные
Поливинилметилкетон	Поли- α -метилстирол
Полиизобутилен	Полиэтилентерефталат
Поливинилиденхлорид	Целлюлоза и ее производные

Образование межмолекулярных связей в полимерах приводит к тому, что линейные полимеры становятся разветвленными. При большой глубине сшивания полимеры представляют собой сплошную трехмерную сетку. Степень набухания полимеров, подвергнутых облучению, уменьшается с возрастанием частоты трехмерной сетки, а количество набухшего полимера – геля – увеличивается с повышением дозы облучения. С помощью подобных экспериментов определяют радиационно-химический выход сшивания.

При деструкции разрыв связей в главной цепи может произойти в любом месте. Поэтому независимо от исходного молекулярно-вещного распределения полимер при деструкции стремится к наиболее вероятному молекулярно-вещному распределению. Радиационно-химический выход деструкции прямо пропорционален дозе и молекулярному весу продуктов деструкции.

Радиационно-химические выходы сшивания лежат в интервале 0,02-3, деструкции 0,01-10.

В тех случаях, когда деструкция и сшивание происходят одновременно, характер изменения молекулярного веса полимера при облучении зависит от соотношения скоростей сшивания и деструкции. Если скорость сшивания больше, то для облученного полимера при растворении характерно образование геля. Однако такой полимер не может быть полностью переведен в гель даже при очень больших дозах облучения порядка $10^3 - 10^5$ Мрад. В равновесии с гелем всегда находится растворимая часть – золь.

При облучении многих полимеров образуются ненасыщенные связи. Однако, в тех случаях, когда в исходном полимере уже присутствуют ненасыщенные связи, их концентрация при облучении может уменьшаться. В облученном полиэтилене образуются преимущественно транс-винильные связи. При облучении растворов каучуков, содержащих двойные связи в главной цепи, происходит цис-транс-изомеризация. В галогенсодержащих полимерах (политетрафторэтилен, поливинилхлорид и др.) при облучении образуются изолированные или сопряженные двойные связи.

Все радиационно-химические превращения полимеров, за исключением окисления, сопровождаются выделением газообразных продуктов и природы строения полимеров, а также от механизмов процессов. Так, при радиолитическом разложении нейлона выделяется CO , тетрафторэтилена CF_4 , полиакрилонитрила – HCN и т.п.

Соотношение между водородом и углеводородами в газовой смеси, образующейся при облучении полиэтилена, зависит от степени разветвленности полимера. В случае линейного полиэтилена содержание водорода составляет 99% от всех образующихся газов, а в случае разветвленного – 90 – 95%. Причина этого заключается в малой радиационной стойкости связей у третичных атомов углерода. Радиолузу подвергаются также концевые группы в главной цепи. Легко отщепляются и разрушаются боковые заместители, содержащие гетероатомы. Например, при радиолузе полиметилметакрилата образуются CO и CO₂.

Скорость выделения газообразных продуктов лимитируется диффузией. Когда скорость диффузии мала, в полимере можно накопить в виде газа 10% и более всего количества полимера. Это, например, происходит в случае облучения полиэтилена при температуре жидкого азота или полиметилметакрилата при комнатной температуре. При нагревании содержащийся внутри полимера газ выделяется. Полимер становится пористым и значительно увеличивается в объеме.

Если полимеры облучать в присутствии кислорода, характер радиационно-химических превращений вследствие окисления продуктов радиолузы изменяется. Присоединяясь к радикалам и по двойным связям, кислород препятствует сшиванию полимеров. При окислении образуются неустойчивые перекисные группы, распад которых приводит к полимерам с кислородсодержащими концевыми или боковыми группами различного типа – гидроксильными, карбонильными и карбоксильными. Окисление идет наиболее интенсивно при облучении тонких пленок, порошков, а также при небольшой интенсивности излучения. В этом случае полимеры, для которых в отсутствие кислорода сшивание преобладало над деструкцией, преимущественно разрушаются (полистирол, поливинилхлорид и др.). Для разрушающихся полимеров (полиметилметакрилат, полиизобутилен) присутствие кислорода не сказывается на скорости деструкции.

Методом парамагнитного резонанса установлено, что радиационно-химические процессы в полимерах протекают с участием свободных радикалов. Возможно, что межмолекулярные связи образуются также в результате реакций горячих атомов, а двойные связи – при отрыве атомов водорода от соседних атомов углерода. Образующиеся при разрыве главной цепи полимера радикалы диспропорционируют. При этом образуются цепи меньших размеров. Механизм радиационного окисления также радикальный.

В результате радиационно-химических превращений значительно изменяются структура и свойства полимеров. Так, кристаллические полимеры при облучении становятся аморфными. В полиэтилене степень кристалличности начинает уменьшаться при дозе 10 Мрад, при дозе 2000 Мрад полимер становится полностью аморфным. Характер изменений механических свойств полимеров при сшивании определяется структурой облучаемого полимера. Так, модуль упругости кристаллических полимеров и прочность при разрыве уменьшаются в процессе облучения, что обусловлено уменьшением их кристалличности. Сшивание аморфных полимеров, как правило, приводит к возрастанию этих показателей. Сшивание расширяет температурные границы применения полимерных материалов. Так, сшитый полиэтилен, нагретый выше температуры плавления, становится каучукоподобным материалом, устойчивым к растрескиванию.

Под воздействием облучения можно осуществлять вулканизацию резиновых смесей. Если наполнителем является сажа, при облучении образуются связи между сажей и макромолекулами, в результате чего механические свойства каучуков, особенно прочность при разрыве, улучшаются. Фторкаучуки, молекулы которых содержат три замещенных атома углерода при облучении вулканизируются. При радиационной деструкции механические свойства ухудшаются: уменьшается удлинение и прочность при разрыве, полимер становится хрупким и растрескивается. Радиационная деструкция природных полимеров применяется со специальными целями. Так, облученная целлюлоза становится водорастворимой и лучше взаимодействует с красителями. Продукт молекулярного веса $5 \cdot 10^4$, полученный радиационной деструкцией, используется как заменитель плазмы крови.

Большинство полимеров является диэлектриками. В момент облучения в них возникает наведенная проводимость, величина которой зависит от интенсивности излучения по корневому закону. Уже при малых мощностях дозы наведенная проводимость становится больше статической на несколько порядков. После прекращения облучения наведенная проводимость спадает по гиперболическому закону, достигая величины статической проводимости несколько часов. При облучении некоторых полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид) дозами порядка 10^3 Мрад образование в них сопряженных двойных связей обуславливает возникновение полупроводниковых свойств. Ионизирующее излучение применяют также для получения привитых сополимеров.