



В. С. Иванов

Радиационная химия полимеров

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов химических
и химико-технологических специальностей
высших учебных заведений*



*Ленинград • „Химия”
Ленинградское отделение
1988*

ББК 547
И201
УДК 541.15:678(07)

Рецензенты: академик *В. А. Кабанов*; кафедра химической технологии пластмасс ЛТИ им. Ленсовета (зав. каф. заслуженный деятель науки и техники РСФСР, д-р хим. наук, проф. *А. Ф. Николаев*)

Иванов В. С.

**И201 Радиационная химия полимеров: Учеб. пособие для вузов. — Л.: Химия, 1988. — 320 с.: ил.
ISBN 5—7245—0004—3**

Освещены основные проблемы радиационной химии полимеров: полимеризация, модификация полимеров путем прививки, структурирования, деструкции и циклизации макромолекул, реакций в цепях полимеров, радиационная стойкость полимерных материалов, получение композиционных материалов, промышленные процессы получения и модификации полимеров при действии ионизирующих излучений. Описано направленное регулирование структуры и свойств полимеров с помощью радиационно-химических процессов.

Для студентов химических и химико-технологических специальностей университетов и вузов; полезно также научным и инженерно-техническим работникам, занимающимся производством и переработкой полимерных материалов и различными направлениями использования ионизирующих излучений.

И 1807000000—033
050(01)—88 33—88

ББК 547

Учебное пособие

Иванов Вячеслав Сергеевич

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Редактор *А. Е. Пинчук*
Техн. редактор *Л. Ю. Коровенко*
Корректор *Л. С. Лазоренко*

ИБ № 2305

Слано в набор 26.11.87. Подписано в печать 7.06.88. М-32842. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 20,0. Усл. кр.-отт. 20,0. Уч.-изд. л. 22,10. Тираж 4500 экз. Заказ 1490. Цена 1 р. 10 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». Ленинградское отделение. 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105, г. Москва, Нагатинская ул., д. 1.

ISBN 5—7245—0004—3

© Издательство «Химия», 1988

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	10
Глава 1. Основные понятия, принципы, методы и инструментальное обеспечение радиационной химии полимеров	14
1.1. Виды ионизирующих излучений	15
1.2. Единицы характеристик поля излучения и активности радионуклидов	17
1.3. Источники ионизирующих излучений	20
1.3.1. Радиационные контуры	21
1.3.2. Долгоживущие радионуклидные источники	23
1.3.3. Радиационно-химические гамма-установки	24
1.3.4. Ускорители электронов	27
1.4. Дозиметрия	35
1.4.1. Прямые дозиметрические методы	36
1.4.2. Косвенные дозиметрические методы	39
1.5. Взаимодействие излучений с веществом	40
1.5.1. Первичные и вторичные радиационно-химические процессы	43
1.5.2. Обратимые и необратимые радиационные эффекты	45
1.5.3. Термические эффекты	45
1.6. Расчет радиационно-химических выходов	48
Глава 2. Радиационная полимеризация	49
2.1. Жидкофазная и газофазная полимеризация	55
2.1.1. Кинетика и механизм радиационной полимеризации	55
2.1.2. Расчет радиационно-химических выходов процесса полимеризации	63
2.1.3. Влияние различных факторов на процесс радиационной полимеризации	65
2.1.4. Гель-эффект	71
2.1.5. Пост-эффект	72
2.1.6. Условия протекания и механизм радикальной и ионной полимеризации	73
2.1.7. Особенности радиационной эмульсионной полимеризации	81
2.1.8. Сополимеризация	84
2.1.9. Теломеризация	89
2.1.10. Побочные процессы при радиационной полимеризации, обусловленные радиолизом мономеров	91
2.2. Твердофазная полимеризация	93
2.2.1. Принципиальные особенности радиационной твердофазной полимеризации	94
2.2.2. Влияние температуры на процесс твердофазной полимеризации	101
2.2.3. Пост-полимеризация	103
2.2.4. Получение стереорегулярных полимеров	105
2.3. Полимеризация в стеклообразном состоянии	108
2.4. Принципы сенсibilизации радиационной полимеризации	113
2.4.1. Сенсibilизация на основе физических явлений	114
2.4.2. Сенсibilизация на основе химических явлений	117
Глава 3. Радиационно-химические превращения полимеров	127
3.1. Модификация полимеров путем прививочной полимеризации	130
3.1.1. Методы прививочной полимеризации	132
3.1.2. Механизм и кинетика прививочной полимеризации	133
3.1.3. Прививка из газовой фазы	138
3.1.4. Сенсibilизация радиационной прививки	140

3.1.5. Свойства привитых сополимеров	142
3.2. Структурирование полимеров	144
3.2.1. Основные закономерности и механизм структурирования	144
3.2.2. Методы определения радиационно-химического выхода сшивания	148
3.2.3. Сшивание термопластов	156
3.2.4. Эффект «памяти»	158
3.2.5. Влияние надмолекулярной структуры полимеров на их радиационное сшивание	162
3.2.6. Вулканизация эластомеров	166
3.2.7. Отверждение олигомеров	168
3.2.8. Сенсибилизация радиационного структурирования	182
3.3. Деструкция полимеров	183
3.3.1. Радиоллиз макромолекул	187
3.3.2. Сенсибилизация процессов деструкции	189
3.3.3. Определение $G_{сш}$ и G_d при одновременном протекании процессов сшивания и деструкции	192
3.4. Циклизация макромолекул	196
3.5. Полимераналогичные превращения	196
3.5.1. Поверхностное окисление полимеров	196
3.5.2. Галогенирование и сульфохлорирование полимеров	199
3.5.3. <i>цис-транс</i> -Изомеризация непредельных полимеров	200
3.6. Стабилизация радиационно-модифицированных полимеров	202
Глава 4. Радиационная стойкость полимеров и полимерных материалов	202
4.1. Оценка радиационной стойкости	207
4.2. Принципы повышения радиационной стойкости. Радиационная защита	207
4.2.1. Внутренняя защита	209
4.2.2. Внешняя защита. Антирадные добавки	218
Глава 5. Прикладные направления радиационной химии полимеров	218
5.1. Принципы отбора радиационно-химических процессов для промышленной реализации	220
5.2. Выбор источников излучений для процессов разных типов. Организация поточных производств и энергохимических комбинатов при ядерных реакторах	226
5.3. Радиационно-химические полимерные процессы	226
5.3.1. Полимеризация	234
5.3.2. Теломеризация	235
5.3.3. Модификация полимерных материалов прививочной полимеризацией	241
5.3.4. Производство термоусаживающихся и терморасширяющихся полимерных материалов и изделий	247
5.3.5. Производство термостойких и упрочненных полимерных материалов и изделий	252
5.3.6. Вулканизация резиновых смесей	255
5.3.7. Производство самослипающихся изоляционных материалов	258
5.3.8. Отверждение лакокрасочных покрытий	265
5.3.9. Производство композиционных материалов	279
5.3.10. Производство полимерных носителей биомедицинского назначения	281
5.3.11. Деструкция полимеров	285
5.3.12. Производство электроно- и рентгенорезистов	299
5.3.13. Очистка производственных сточных вод	300
5.3.14. Стерилизация полимерных изделий медицинского назначения	301
Заключение	303
Контрольные вопросы	308
Приложение	310
Рекомендательный библиографический список	313
Предметный указатель	

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A — активность радионуклидных источников
 A — оптическая плотность
 A — сила тока
 B_A — сродство к электрону
 C — концентрация
 C_M — константа передачи цепи на мономер
 C_S — константа передачи цепи на растворитель
 c_p — теплоемкость
 D — коэффициент диффузии
 D — поглощенная доза ионизирующего излучения
 $D_{экс}$ — экспозиционная доза фотонного излучения
 $\dot{D}$ — мощность поглощенной дозы излучения
 $\dot{D}_{экс}$ — мощность экспозиционной дозы фотонного излучения
 E — энергия
 e_M — число электронов в молекуле мономера
 e_S — число электронов в молекуле растворителя
 F — напряжение, вызывающее разрушение образца
 f — эффективность иницирования
 G — радиационно-химический выход
 $G_{(-M)}$ — радиационно-химический выход расхода мономера (при полимеризации и прививке)
 $G_{-(C=S)}$ — радиационно-химический выход потери непредельности
 G_R — радиационно-химический выход радикалов
 G_d — радиационно-химический выход деструкции
 $G_{ин}$ — радиационно-химический выход иницирования
 $G_{п}$ — радиационно-химический выход полимеризации
 $G_{пр}$ — радиационно-химический выход прививки
 $G_{сш}$ — радиационно-химический выход сшивания
 G_t — радиационно-химический выход теломеризации
 g — доля гель-фракции
 H — энтальпия
 I_d — потенциал ионизации донора
 I — ионный выход
 i — плотность тока
 K — константа общей скорости полимеризации
 $K_{рс}$ — коэффициент радиационной стойкости
 k — степень кристалличности
 k_1 — коэффициент сохранения эластичности
 k_2 — коэффициент защиты
 $k_{ин}$ — константа иницирования
 k_o — константа обрыва цепи
 k_p — константа роста цепи
 l — относительное удлинение полимера
 M' — число молекул, участвующих в реакции
 $\bar{M}$ — средняя молекулярная масса полимера
 $\bar{M}_w$ — среднемассовая молекулярная масса
 $\bar{M}_n$ — среднечисленная молекулярная масса
 M_c — молекулярная масса цепи между узлами сетки
 m — молекулярная масса мономера
 N_A — число Авогадро
 n — экспонента (у мощности дозы)
 $\bar{P}$ — средняя степень полимеризации
 P' — мощность источника ионизирующего излучения
 p — давление

p — коэффициент (фактор) защиты
 p_0 — доля деструктированных звеньев цепи полимера на единицу поглощенной дозы
 Q — выход полимера
 Q — производительность радиационно-технологической установки
 q_0 — доля сшитых звеньев цепи полимера на единицу поглощенной дозы
 R — разрешающая способность резиста
 r_n — полезная глубина проникновения электрона
 S — площадь поперечного сечения образца
 S — чувствительность резиста
 S — энтропия
 s — доля золь-фракции
 T — абсолютная температура, К
 $T_{кр}$ — критическая температура
 $T_{пл}$ — температура плавления
 T_c — температура стеклования
 $T_{хр}$ — температура хрупкости
 t — температура, °С
 V — объем
 v — скорость полимеризации
 $v_{ин}$ — скорость иницирования
 v_o — скорость обрыва цепи
 v_n — скорость роста цепи
 W — скорость тепловыделения (при калориметрических измерениях)
 w — энергия ионизирующего излучения
 x — конверсия
 Y — степень прививки
 Z — энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)
 z — атомный номер элемента

 γ — индекс сшивания
 γ — контрастность резиста
 γ — удельная электрическая проводимость
 δ — коэффициент сшивания
 ϵ — диэлектрическая проницаемость
 η — коэффициент использования мощности источника излучения
 η — энергетический эквивалент $D_{экс}$
 λ — длина волны
 M — γ -эквивалент
 μ — число швов
 μ_{tr} — коэффициент передачи энергии излучения
 $\bar{v}$ — средняя длина кинетической цепи
 v_o — число цепей сетки
 v_t — частота трансляционных перемещений
 Π — масса полимера; полимер
 ρ — плотность
 σ — механическая прочность
 τ — время
 Φ — функциональность сшивки
 Ψ — вероятность
 ψ — квантовый выход

ПРЕДИСЛОВИЕ

Научно-технический прогресс является основой интенсивного развития экономики. Среди ряда его приоритетных направлений выделим те, которые связаны с мирным использованием атомной энергии. Атом для мира, для совершенствования жизни человеческого общества, а не для разрушения и уничтожения — таково благородное стремление всех честных людей планеты, всех советских людей. Поэтому проблемы мирного атома находят отражение в содержании различных наших государственных программ, программ межнациональных — стран СЭВ, разработках и производствах отдельных корпораций и зарубежных фирм.

В материалах XXVII съезда КПСС указано, что в качестве главного рычага интенсификации народного хозяйства партия выдвигает кардинальное ускорение научно-технического прогресса, широкое внедрение техники новых поколений, принципиально новых технологий, обеспечивающих наивысшую производительность и эффективность. Радиационная технология, как указано в «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года», принятых XXVII съездом КПСС, рассматривается среди ряда других как позволяющая многократно повысить производительность труда, поднять эффективность использования ресурсов, снизить энерго- и материалоемкость производств. Поэтому необходимо обеспечить ее широкое внедрение в наше народное хозяйство. Ускоренное развитие атомной энергетики, разработка новых материалов и технологии их производства и обработки входит и в Комплексную программу научно-технического прогресса стран-членов СЭВ до 2000 года. Эта программа предусматривает рациональное использование атомной энергии, одним из путей достижения чего является создание высокотемпературных ядерных энерготехнологических установок многоцелевого назначения. Таким образом будет заложена основа для организации новых крупнотоннажных производств, созданию при ядерных реакторах энергохимических комбинатов, в том числе с радиационно-химической технологией для производства и модификации полимерных материалов. Предусматривается широкое внедрение в народное хозяйство принципиально новых материалов, в том числе обладающих комплексом ценных свойств пластмасс и композиционных материалов и усиленных технологий их производства. При этом основные усилия должны быть направлены на эффективное использование первичных и вторичных сырьевых ресурсов, разработку, освоение и совершенствование технологий производств

ва изделий с наименьшим потреблением энергии, сырья, материалов и специального технологического оборудования. Планируется создание и внедрение во многие отрасли новых пластмасс с целью замены остродефицитных природных материалов, чтобы существенно улучшить эксплуатационные свойства, качество и долговечность машин и оборудования.

Все эти задачи нашли отражение в Комплексной программе химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 года. В решении этих и многих других задач, связанных с использованием ионизирующих излучений, важная роль принадлежит радиационной химии полимеров.

Целесообразность издания учебного пособия для вузов «Радиационная химия полимеров» обусловлена развитием этой новой пограничной области химии и необходимостью подготовки специалистов, знакомых с принципами и методами радиационной химии полимеров. В настоящее время отсутствуют учебники и учебные пособия по этой дисциплине, а в учебных пособиях для вузов по химии и технологии полимеров (эластомеров, пластических масс) вопросы радиационной химии полимеров, если и затрагиваются, то весьма лаконично.

В предлагаемой вниманию читателя книге освещаются теоретические основы радиационно-инициированных процессов полимеризации, прививки, структурирования, деструкции и циклизации макромолекулярных цепей, полимераналогичных превращений; проблема радиационной стойкости полимеров и материалов на их основе, а также их защиты от действия ионизирующих излучений; прикладные направления радиационной химии полимеров с примерами соответствующих промышленных или опытно-промышленных процессов для производства полимерных материалов или изделий. Для иллюстрации принципиальных положений привлечен фактический материал из отечественных и иностранных литературных и патентных источников, а также некоторые оригинальные данные из исследований автора.

Главы 1—4, касающиеся фундаментальных основ радиационно-химических процессов в полимерных системах, важны для понимания существа явлений. Если старение сведений, изложенных в этих главах, происходит сравнительно медленно, то материал, изложенный в гл. 5 и посвященный практическому применению ионизирующих излучений в полимерных системах и полимерной технологии, сравнительно быстро пополняется новыми данными.

Учебное пособие относится к разряду междисциплинарных по освещению как принципиальных научных положений (радиационная химия, химия и физика высокомолекулярных соединений), так и различных прикладных следствий (радиационно-химическая технология, технология пластмасс, синтетического каучука, резины, лаков, красок и лакокрасочных покрытий,

синтетических волокон, материалов для микроэлектроники, полимерных материалов медицинского назначения и др.). В его основу положен лекционный курс «Радиационная химия полимеров», читаемый автором в течение многих лет в Ленинградском государственном университете для студентов химического факультета, специализирующихся по химии высокомолекулярных соединений, и отчасти монография автора «Радиационная полимеризация» («Химия», 1967 г.).

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность профессорам И. М. Баркалову за рассмотрение рукописи в целом, а также А. Х. Брегеру, А. И. Михайлову, Б. Л. Цетлину, докторам наук М. А. Бруку, Э. Э. Финкелю, кандидатам наук С. В. Аверьянову, Ю. С. Бокову, В. А. Гольдину, А. С. Климентову за внимательный просмотр частей рукописи книги, полезные обсуждения и замечания. Глубокую благодарность выражает автор также канд. хим. наук И. И. Мигуновой за плодотворные дискуссии и неоценимую помощь при подготовке рукописи к изданию. С особой признательностью автор отмечает ценные замечания академика В. А. Кабанова и засл. деятеля науки и техники РСФСР, проф. А. Ф. Николаева, сделанные ими при рецензировании рукописи.

Автор с благодарностью примет и учет при последующих изданиях все критические замечания и предложения читателей по содержанию настоящей книги.

Профессор *В. С. Иванов*

Ленинградский государственный университет
химический факультет

г. Ленинград, ноябрь 1987 г.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной науки, и в частности химии, характеризуется глубокой дифференциацией и интеграцией. Эти две стороны единого процесса познания приводят к тому, что разветвляются, множатся и переплетаются различные разделы химии. Конечно, такая тенденция проявилась в химии сравнительно давно, когда сформировалась физическая химия и биохимия. Но в наше время этот процесс необычайно интенсифицировался. В него вовлекаются все новые и новые области химии.

Одной из характерных особенностей науки в настоящее время является появление новых пограничных областей на стыках отдельных и, можно сказать, даже частных разделов науки. Примечательно то, что развитие этих пограничных областей проходит особенно активно, и поэтому о них стали говорить, по образному выражению академика А. Н. Несмеянова, как о своеобразных «точках роста». Так на стыках наук возникла механохимия, биофизика, математическая лингвистика и др.

Применение ионизирующих излучений в химии с каждым годом становится все более широким. Радиация позволяет, с одной стороны, инициировать или интенсифицировать разнообразные, в первую очередь цепные процессы, а с другой, — изменять свойства облучаемых веществ и материалов. Объем информации в области радиационной химии резко возрос и продолжает стремительно нарастать.

Радиационная химия полимеров — пограничная область химии полимеров и радиационной химии.

Химия полимеров — это наука, изучающая образование, строение и превращение макромолекул.

Радиационная химия — наука, изучающая химические явления в системах, происходящие при поглощении ионизирующего излучения. Таким считается излучение с энергией более 10 эВ, вызывающее ионизацию молекул вещества, через которое оно проходит. Термин «радиационная химия» стали применять с 1942 года.

Среди разделов современной радиационной химии воды, твердого тела, газов, синтеза неорганических и органических веществ по масштабам и перспективам развернувшихся работ значительное место занимает химия полимеров. Точно так же обстоит дело и с воплощением исследовательских разработок в производстве.

Таким образом, *радиационная химия полимеров* — это наука, изучающая воздействие ионизирующих излучений на моно-

мерные или полимерные системы и происходящие при этом превращения.

Нельзя смешивать радиационную химию с *радиохимией* — химией радиоактивных атомов, т. е. наукой, занимающейся химическими свойствами радиоактивных веществ. Продукты радиационно-химических превращений полимерных систем при тех энергиях и тех видах излучений (γ -излучение или ускоренные электроны), которые используются для исследований и в прикладных целях, не содержат радиоактивных атомов и, следовательно, в радиационном отношении совершенно безопасны, в отличие от радиохимических объектов. Необходимо лишь создавать защиту персонала, обслуживающего установку, где проводится радиационная обработка объектов.

Развитие радиационной химии полимеров, практическим результатом которого является разработка процессов для получения различных, нередко новых, продуктов и материалов, привело к возникновению радиационно-химической технологии.

Радиационно-химическая технология за последние примерно два десятилетия пережила свое формирование и достаточно прочное становление. Так, мощность радиационных технологических установок в мире в 1980 г. достигла 15 МВт. Сравнение процессов, которые могут быть реализованы традиционным путем (преимущественно термохимическим), с радиационно-иницированными показывает, что получаемые во втором случае материалы и изделия из них обходятся значительно дешевле. Кроме того, при радиационно-химической технологии существенно облегчается автоматизация и конвейеризация процессов, повышается эффективность мероприятий по охране труда и защите окружающей среды.

Хотя образование высокомолекулярных веществ под влиянием излучений радия и радона было отмечено еще в начале XX века, однако активные исследования в области радиационной химии полимеров развернулись лишь спустя десятилетия. Первые сведения о полимеризации этилена под влиянием α -излучения были опубликованы С. Линдом (США) в 20-е годы, а первый патент на блочную полимеризацию метилметакрилата был выдан во Франции в 1940 г. Ф. Жолио-Кюри.

Фундаментальные основы радиационной полимеризации заложены в 40-е годы французскими исследователями М. Мага и А. Шапиро. Работы А. Шапиро по радиационной полимеризации и модификации макромолекул путем прививки являются большим вкладом в теорию радиационной химии полимеров. В конце 50-х годов советским ученым А. Д. Абкиным, а также английскими исследователями Р. Уоррелом и С. Пиннером была показана принципиальная возможность осуществления ионной радиационной полимеризации.

Огромное значение для понимания действия ионизирующих излучений на полимерные системы имеют классические работы английского ученого А. Чарлзби, который по праву считается основателем радиационной химии полимеров. Исследуя радиационное сшивание полиэтилена, он открыл явление эффекта «памяти» у облученных полимеров. В то же время (конец 40-х — начало 50-х годов) обширные исследования в области сшивания полиэтилена были предприняты в нашей стране (В. Л. Карпов) и в США (М. Доул). Уникальность свойств радиационно-сшитого полиэтилена и простота техноло-

гии облучения способствовали быстрому внедрению этого процесса в промышленность и уже в середине 50-х годов фирмы США и Англии начали выпуск изделий из радиационно-обработанного полиэтилена. Это была изоляция электрических кабелей с повышенной термостойкостью.

В связи с развитием ядерного реакторостроения с 50-х годов стали уделять большое внимание изучению радиационной стойкости полимерных материалов.

Систематические исследования в области радиационной полимеризации и радиационно-химических превращений полимерных систем, начатые в СССР по инициативе акад. В. А. Каргина, успешно развиваются во многих академических (в том числе республиканских), отраслевых институтах и вузах. Среди них в первую очередь следует отметить Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, в котором представлены все разделы радиационной химии полимеров, и Институт химической физики АН СССР. Ученые этих институтов занимаются исследованием низкотемпературной полимеризации, эмульсионной полимеризации, отверждения полимерных покрытий на различных подложках, получения композиционных материалов, вулканизации эластомеров, сшивания полиолефинов, модификации полимерных материалов путем прививки. Разработаны и внедрены в производство многие имеющие большое народнохозяйственное значение процессы, например, лакирование деревянных футляров телевизоров, получение резиновой изоляции с эффектом аутогезии (самослипаемости) путем радиационной вулканизации полиборсилосанов.

В 1980 г. А. Д. Абкин, В. И. Гольдманский и В. А. Кабанов были удостоены Ленинской премии за работы по радиационной твердофазной полимеризации.

Большой вклад в изучение радиационного сшивания полиолефинов и создание производства термостойкой и упрочненной кабельной изоляции внес Э. Э. Финкель. В области модификации различных полимерных материалов путем прививочной полимеризации следует отметить работы Б. Л. Цетлина, который первым провел прививку регулярно построенных цепей, контролируруемую составом и строением исходного полимера. Успешное развитие этих работ позволило реализовать ряд процессов по получению полимерных материалов медицинского назначения. Важное значение для создания радиационно-химического аппаратостроения имеют работы А. Х. Брегера.

В мировой практике эволюция источников ионизирующих излучений прошла длинный путь от α - и β -излучений радионуклидов до мощных гамма-установок и от рентгеновских аппаратов до современных высоковольтных ускорителей электронов. В нашей стране разработаны и используются радиационные контуры ядерных реакторов как источники γ -излучения, предложена идея создания энергохимических комбинатов при ядерных реакторах (комплексные энергорadiационные установки), на которых энергия будет использоваться не только для выработки теплоты и электричества, но и для производства химической продукции по радиационной технологии.

Успешно развиваются радиационная химия полимеров и базирующаяся на ней технология за рубежом. Широко известны работы Д. Харди (Венгрия) по полимеризации мономеров в кристаллическом и жидко-кристаллическом состоянии. В Институте радиационной техники Лодзинского технического университета (Польша) В. Пенкала с сотрудниками изучает процессы полимеризации, прививки, поведения полимеров при радиационной стерилизации. Ученые ряда научных институтов Дрездена и Лейпцига (ГДР) проводят работы по прививке, отверждению олигомеров, полимераналогичным превращениям и др. Аналогичная тематика представлена в научных учреждениях Чехословакии, Югославии, КНР, Болгарии, Румынии. В ГДР на Текстильном комбинате в г. Коттбус действует промышленная линия отделки тканей радиационной прививкой.

Среди капиталистических стран ведущее положение по разнообразию направлений исследований и уровню их внедрения занимает Япония. Основные работы по радиационной химии полимеров сосредоточены в Японском научно-исследовательском институте атомной энергии в г. Такасаки, разработки ко-

того внедряются более чем на двадцати фирмах; проблемами радиационной химии полимеров занимаются также ученые многих университетов. Среди наиболее крупных специалистов, внесших большой вклад в становление и развитие радиационной химии полимеров, следует назвать И. Табата, С. Окамура, Т. Кагийя, К. Хайяши, И. Каэтцу.

По выпуску полимерных материалов и изделий из них, получаемых по радиационно-химической технологии, лидирующее положение принадлежит США (в 1983 г. 75% производимой в капиталистическом мире продукции), где, по данным 1985 г., радиационно-химические процессы реализованы 28 крупнейшими фирмами, использующими только ускорители электронов. Среди них Firestone и Goodyear, производящие детали автомобильных шин, Ford Motor Co. — покрытия на частях автомобилей, E. I. du Pont — термоусаживающиеся и другие полимерные материалы, Raychem — термоусаживающиеся и вспенивающиеся полимерные материалы. Ежегодный прирост полимерной продукции, производимой по радиационно-химической технологии на общую сумму 2,8 млрд. долларов, составляет 15—20% (по данным 1979 г.). К наиболее известным ученым относятся М. Доул, Ф. Виллиамс, Г. Адлер, В. Станнет, Дж. Сильвермэн, Г. Бём и др.

В ФРГ, Англии, Франции и других западно-европейских странах радиационные процессы при получении и модификации полимерных материалов используются меньше, чем в США и Японии. Там производятся покрытия на различных подложках, термоусаживающиеся и композиционные полимерные материалы и др. Заслуженным признанием пользуются исследования А. Хенглейна и В. Шнабеля в Хан Мейтнеровском институте ядерных исследований (Западный Берлин).

Из исследователей ФРГ, внесших существенный вклад в развитие радиационной химии полимеров, следует отметить Д. Хуммеля (работы по эмульсионной полимеризации), Х. Шнайдер (по канальной полимеризации и чередующейся сополимеризации), Г. Хойзингера (по превращениям диеновых полимеров), Г. Вегнера (по твердофазной полимеризации).

Наконец, отметим оригинальные исследования О'Доннелла в различных разделах радиационной химии полимеров в Квинслендском университете (Австралия).

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ПРИНЦИПЫ, МЕТОДЫ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Радиационная химия полимеров как предмет включает следующие разделы:

1) радиационная полимеризация — образование полимеров при действии ионизирующих излучений на мономеры;

2) радиационно-химические превращения в полимерных системах, куда входят а) радиационная прививочная полимеризация или сополимеризация — модификация полимеров (и материалов) путем прививки мономера (или мономеров); б) радиационное структурирование — образование из линейных или разветвленных олигомеров или полимеров трехмерных сшитых систем (вулканизатов, покрытий и т. п.), а также циклизация макромолекул; в) радиолит полимеров, приводящий к деструкции; г) полимераналогичные превращения, осуществляемые (или интенсифицируемые) под воздействием ионизирующих излучений;

3) защита полимеров от радиации, их радиационная стойкость.

Каждый из указанных разделов помимо их теоретического содержания, в основном раскрывающегося в различных специфических проявлениях основной проблемы химии — зависимости свойств от структуры вещества, имеет определенные прикладные аспекты. Именно последние отражают значительный интерес к этому пограничному разделу, так как здесь открываются возможности полезного использования атомной энергии для синтеза или модификации полимеров и полимерных материалов.

Итак, при помощи ионизирующих излучений можно синтезировать полимеры, модифицировать их, сшивать, деструктировать. Рассмотрение механизмов этих процессов и их практического применения и будет нашей задачей.

Методы радиационной химии полимеров суммируют методы радиационной химии и химии полимеров. К первым из них относятся как экспериментальные методы радиационной обработки объектов, дозиметрии ионизирующих излучений, так и тонкие методы прямого исследования промежуточных (обычно короткоживущих и высокореакционных) частиц: ЭПР, масс-

спектрометрия, импульсный радиоллиз (особенно нано- и пикосекундный), оптические методы исследования (спектральные, оптического отбеливания — для твердых тел). Именно эти методы, а также калориметрию, хроматографию, метод, основанный на аннигиляции позитрона, используют при исследовании радиационной полимеризации. При изучении процессов, протекающих в высокомолекулярных веществах, применяют методы ЭПР, диэлектрической спектроскопии (особенно в сочетании с ДТА и ТМА), люминесцентного анализа (хемилюминесценцию, термолюминесценцию).

К методам химии полимеров относятся синтетические (полимеризация, полимераналогичные превращения, модификация и т. п.) и аналитические (физико-химические и чисто химические). Особенно полезны методы, дающие информацию о микроструктуре, размере и форме макромолекул, о надмолекулярных образованиях и в отдельных исследованиях о дефектах твердого тела.

Специфическим отличием радиационной химии полимеров является необходимость определения (экспериментального и расчетного) радиационно-химических выходов полимеризации, инициирования, сшивания и пр.

Описание указанных методов приведено в соответствующих руководствах, а их применение будет изложено в отдельных главах настоящей книги.

1.1. ВИДЫ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Ионизирующие излучения в самом общем виде делятся на два вида: *фотонные* и *корпускулярные*. Их называют также *излучениями высоких энергий*, в отличие от излучений низких энергий, т. е. с энергией частиц примерно до 50 эВ: видимый свет и УФ-лучи. Если УФ-излучение при взаимодействии с веществом в первичных актах действует по механизму возбуждения на его атомы и молекулы, то излучения высоких энергий в основном действуют по механизму ионизации, приводя к образованию ионов разных знаков.

Фотонные (электромагнитные) *излучения*, применяемые в химии высоких энергий, — это рентгеновские и γ -лучи. В радиационной химии полимеров обычно используют фотонные излучения с энергией частиц 10^3 — 10^6 эВ. Эти излучения можно охарактеризовать энергией фотона E (в эВ) и длиной волны λ (в нм):

$$E = h\nu = hc/\lambda = 1239,8/\lambda,$$

где h — постоянная Планка, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; c — скорость света, $c = 2,998 \cdot 10^8$ м/с.

К *корпускулярным излучениям* относятся потоки заряженных частиц [быстрые (ускоренные) электроны, протоны, много-

зарядные ионы, нейтроны]. Радиоактивные изотопы испускают корпускулярные излучения α -частиц (ядер гелия) и β -частиц (электронов).

В дальнейшем, когда будет идти речь об «излучении» или «радиации», под этим следует понимать излучения высоких энергий.

В радиационной химии полимеров нейтронное (или смешанное — нейтронное + γ -) излучение обычно не используют из-за возможности возникновения «наведенной» радиоактивности в облученных объектах вследствие ядерных реакций, хотя их сечение, в частности для соединений-органогенов, построенных из элементов с малым атомным номером (C, H, N, O), невелико. По этой причине непосредственное применение реакторов, например, для радиационной полимеризации или сшивания не имеет места, за исключением некоторых специальных экспериментов. В частности, описаны предварительные опыты по радиационной полимеризации на ядерном реакторе акрилонитрила, стирола и винилацетата, которые облучались в стеклянных ампулах, экранированных от тепловых нейтронов футлярами из листового кадмия.

В самом общем виде отметим, что γ -излучение и ускоренные электроны — это основные виды ионизирующих излучений, применяемые в радиационной химии полимеров. Эти виды излучений в конечном счете вызывают в облучаемых полимерных системах одинаковые превращения, и последствия их воздействия не зависят от природы излучения. Различие состоит лишь в проникающей способности отдельных видов излучения и следствиях, связанных именно с этим. Параметром количественной оценки тормозной способности среды служит потеря энергии на единице пути частицы (или пучка) — так называемая *линейная передача (потеря) энергии* (ЛПЭ*) L_Δ :

$$L_\Delta = \frac{dE_{\text{ЛПЭ}}}{dl},$$

где $dE_{\text{ЛПЭ}}$ — энергия, переданная веществу заряженной частицей на элементарном пути dl .

ЛПЭ зависит от природы среды и энергии частиц. Единицей измерения ЛПЭ в СИ служит джоуль на метр (1 кэВ/мкм = 0,16 нДж/м). Например, если для электрона, возникшего при радиоллизе воды γ -излучением ^{60}Co или пучком ускоренных электронов (1 МэВ), $L_\Delta \approx 0,032$ нДж/м (0,2 кэВ/мкм), то для α -частицы (^{210}Po) в той же среде 14,4 нДж/м (90 кэВ/мкм), а для многозарядных ионов (^{127}I ; 65 МэВ) 1120 нДж/м (7000 кэВ/мкм).

* По англ. LET — linear energy transfer.

1.2. ЕДИНИЦЫ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ И АКТИВНОСТИ РАДИОНУКЛИДОВ

В соответствии со стандартом СЭВ (СТ СЭВ 1052—78) и ГОСТ 8.417—81 радиационные величины следует выражать в единицах СИ. Госкомитет СССР по стандартам Методическими указаниями РД 50-454—84 предусмотрел для ионизирующих излучений постепенное внедрение единиц СИ до 1 января 1990 г. Согласно этим указаниям в период внедрения единиц СИ допускается приводить значения указанных величин во внесистемных единицах, помещая их в скобках после значений, выраженных в единицах СИ.

Для оценки степени и интенсивности облучения объектов в радиационной химии используются понятия дозы (поглощенная доза, экспозиционная доза) и мощности дозы.

Поглощенная доза ионизирующего излучения (кратко — *поглощенная доза, доза*) D — это отношение средней энергии dE , переданной ионизирующим излучением веществу в элементарном объеме, к массе dm вещества в этом объеме:

$$D = \frac{dE}{dm}.$$

По СИ для нее принята единица измерения грэй (Гр, международное Gy). 1 Гр равен поглощенной дозе ионизирующего излучения, при которой веществу массой 1 кг передается энергия ионизирующего излучения 1 Дж:

$$1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг} = 6,24 \cdot 10^{15} \text{ эВ/г} = 6,24 \cdot 10^{18} \rho \text{ эВ/л},$$

где ρ — плотность облучаемого вещества, г/см³.

Ранее поглощенную дозу измеряли в рэдах:

$$1 \text{ рад} = 0,01 \text{ Гр};$$

$$1 \text{ Мрад} = 10 \text{ кГр} = 0,01 \text{ МГр}.$$

Диапазон доз, используемых в радиационной химии полимеров, 10^{-10} — 10^6 Гр.

*Экспозиционная доза фотонного излучения** (кратко — *экспозиционная доза*) $D_{\text{экс}}$ измеряется в рентгенах (Р). Она характеризует ионизацию воздуха и определяется отношением суммарного заряда всех ионов одного знака dQ к массе воздуха в элементарном объеме dm :

$$D_{\text{экс}} = \frac{dQ}{dm}.$$

За единицу дозы 1 Р принято такое количество рентгеновского или γ -излучения (с энергией частиц до 3 МэВ), которое проходя через 1 см³ сухого

* Следует постепенно отказываться от использования величин экспозиционная доза излучения $D_{\text{экс}}$ и мощность экспозиционной дозы $\dot{D}_{\text{экс}}$ с полным исключением их из употребления после 1 января 1990 г.

атмосферного воздуха при 0 °С и нормальном давлении (0,001293 г) рождает $2,08 \cdot 10^9$ пар ионов. В 1 г воздуха 1 Р соответствует 87,7 эрг или $5,5 \times 10^{13}$ эВ. Таким образом энергетический эквивалент рентгена в воздухе равен $5,5 \cdot 10^7$ МэВ/г.

Для измерения экспозиционной дозы в единицах СИ был предложен кулон на кг (Кл/кг):

$$1 \text{ Р} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг.}$$

Однако из-за неудобства эта единица практически не используется.

В условиях электронного равновесия в качестве энергетического эквивалента экспозиционной дозы можно принять поглощенную дозу излучения. Энергетический эквивалент $D_{\text{экс}}$ зависит от природы среды и энергии фотонного излучения. Например, для рентгена в воздухе он составляет 8,73 мГр.

Поглощенная доза излучения в веществе с известным эффективным атомным номером в точке с заданным значением $D_{\text{экс}}$ может быть определена по формуле:

$$D = (\mu_{\text{tr}}/\mu_{\text{trB}}) \eta D_{\text{экс}},$$

где μ_{tr} — коэффициент передачи энергии излучения для вещества с заданным эффективным атомным номером; μ_{trB} — коэффициент передачи энергии излучения для воздуха; η — энергетический эквивалент $D_{\text{экс}}$, зависящий от энергетического состава излучения, Гр·кг/Кл.

Мощность поглощенной дозы ионизирующего излучения (кратко — мощность дозы излучения) $\dot{D}$ — это отношение приращения поглощенной дозы dD за интервал времени dt к этому интервалу времени:

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt}.$$

Единицей мощности поглощенной дозы ионизирующего излучения* по СИ является gray на секунду. Ранее для этого применяли рад/с, Мрад/ч или Вт/кг:

$$1 \text{ рад/с} = 0,01 \text{ Гр/с};$$

$$1 \text{ Мрад/ч} = 10 \text{ кГр/ч};$$

$$1 \text{ Вт/кг} = 1 \text{ Гр/с}.$$

Мощность экспозиционной дозы фотонного излучения $\dot{D}_{\text{экс}}$ выражается отношением приращения экспозиционной дозы фотонного излучения $dD_{\text{экс}}$ за интервал времени dt к этому интервалу:

$$\dot{D}_{\text{экс}} = \frac{dD_{\text{экс}}}{dt}.$$

По СИ мощность экспозиционной дозы рентгеновского и γ -излучения выражается в А/кг. Согласно Методическим

* По англ. — dose rate.

указаниям РД 50-454—84 используют единицы Р/с, Р/мин и Р/ч:

$$1 \text{ Р/с} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ А/кг};$$

$$1 \text{ Р/мин} = 4,30 \cdot 10^{-6} \text{ А/кг};$$

$$1 \text{ Р/ч} = 7,17 \cdot 10^{-8} \text{ А/кг}.$$

Энергия ионизирующих частиц E и энергия ионизирующего излучения ω по СИ выражаются в джоулях (Дж). Однако для E предпочтительнее применять внесистемную единицу электронвольт (эВ):

$$1 \text{ МэВ} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ Дж} = 0,16 \text{ пДж};$$

$$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 0,16 \text{ аДж}.$$

Энергия ионизирующего излучения ω — суммарная энергия ионизирующих частиц, испущенная, переданная или поглощенная, — по СИ выражается в джоулях. Однако в настоящей книге для выражения энергии ионизирующего излучения будет использована внесистемная единица эВ как более удобная и широко применяемая в исследованиях по радиационной химии.

Активность радионуклида в источнике A — это отношение числа спонтанных переходов dN из определенного ядерно-энергетического состояния радионуклида, происходящих в источнике за интервал времени dt , к этому интервалу времени:*

$$A = \frac{dN}{dt}.$$

По СИ активность радионуклида в источнике выражается в беккерелях (Бк, международное Bq). 1 Бк соответствует активности нуклида в радиоактивном источнике, в котором за 1 с происходит один спонтанный ядерный переход из определенного ядерно-энергетического состояния.

Ранее активность радионуклида в источниках излучения выражали в кюри (Ки, международное Ci):

$$1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк} = 37 \text{ ГБк}.$$

Для характеристики активности радионуклида в источниках излучения до сих пор иногда применяют нестандартную величину γ -эквивалент M , выражаемый в г-экв. радия. Источники, создающие при одинаковых измерениях одну и ту же мощность экспозиционной дозы, характеризуются одинаковыми γ -эквивалентами:

$$M = A\Gamma / (3,7 \cdot 10^7 \cdot 55,3),$$

где M — γ -эквивалент, мг-экв. радия; A — активность радионуклида в источнике, Бк; Γ — γ -постоянная используемого радионуклида, аГр·м²/(с·Бк); $3,7 \times 10^7$ — число распадов в 1 с, или активность (в Бк), источника с γ -эквивалентом, равным 1 мг-экв. радия; 55,3 аГр·м²/(с·Бк) — γ — постоянная радия,

* Радионуклид — нуклид, обладающий радиоактивностью. Нуклид — вид атомов с определенными числами протонов и нейтронов в ядре. Изотоп — нуклид с числом протонов в ядре, свойственным данному элементу.

Таким образом, для ^{60}Co [$\Gamma=84,63 \text{ аГр}\cdot\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{Бк})$] 1 Ки соответствует 1,54 г-эquiv. радия. 1 г-эquiv. радия= $0,65 \text{ Ки}=24,05 \text{ ГБк}$. Для ^{137}Cs [$\Gamma=21,0 \text{ аГр}\cdot\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{Бк})$] 1 Ки соответствует 0,37 г-эquiv. радия.

Мощность поглощенной дозы в воздухе точечного изотопного источника $\dot{D}$ (в аГр/с) с γ -эквивалентом M (в мг-эquiv. радия) на расстоянии r (в м) от него рассчитывают по формуле:

$$\dot{D} = 3,7 \cdot 10^7 \cdot 55,3 \text{ М}/r^2.$$

Мощность γ -излучения любого радионуклидного источника (гамма-мощность) в 1 кВт соответствует 10^5 г-эquiv. радия.

1.3. ИСТОЧНИКИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Исследование и разработка различных источников ионизирующих излучений, установок и аппаратов для осуществления радиационно-химических процессов составляет предмет одного из двух важнейших направлений радиационно-химической технологии — *радиационно-химического аппаратостроения*, которое возникло на стыке радиационной техники и химического машиностроения. Это направление было сформировано советскими учеными.

Источники излучения по происхождению классифицируются так, как показано на рис. 1.1. Как можно видеть, первая груп-



Рис. 1.1. Источники ионизирующих излучений, используемые в радиационной химии полимеров

па связана с тем или иным использованием ядерного реактора.

Радиационную обработку различных объектов проводят на радиоизотопных установках, представляющих собой технические устройства с долгоживущими или короткоживущими (γ -носители радиационных контуров при ядерных реакторах) радионуклидами.

В настоящее время ядерные реакторы создаются и используются для обеспечения народного хозяйства теплотой и электроэнергией. Однако в связи с тем, что ядерное горючее в реакторе является источником не только теплоты (электроэнергии), но и ядерных излучений, вполне понятно стремление многих исследователей к более комплексному использованию ядерных энергоисточников, например, в весьма энергоемкой химической технологии.

1.3.1. Радиационные контуры

Рассмотрим возможности использования *радиационных контуров ядерных реакторов* как источников γ -излучения. В активной зоне ядерного реактора, т. е. в его каналах, имеются мощные потоки γ - и нейтронного излучений. Для целей радиационной химии полимеров необходим только первый вид излучения. Поэтому γ -излучение нужно «отфильтровать» от нейтронов, так как они вызывают ядерные реакции, что приводит к наведению радиоактивности в облучаемых объектах.

Простейший вариант такого «фильтрования» заключается в подборе подходящего материала. Такой материал есть — это кадмий. Он полностью, даже при небольшой толщине экрана, задерживает нейтронные потоки. Однако при этом резко нарушается режим работы реактора. Кадмиевые стержни применяют для торможения или остановки работы реакторов. Поэтому облучение объектов в пеналах из металлического кадмия описано лишь в виде единичных экспериментов. А применение трубопроводов из кадмия, внутри которых циркулировала бы подвергаемая радиационной обработке система, хотя и заманчиво по идее, но на практике не может быть использовано.

Техническим средством, позволяющим использовать γ -излучение радионуклидов, образующихся при работе ядерного реактора, служат радиационные контуры, идея использования которых предложена и разработана в нашей стране.

Радиационный контур (рис. 1.2) представляет собой замкнутую систему, включающую генератор активности (ГА), находящийся в активной зоне реактора (АЗ) или вблизи нее, облучатель радиационно-химической установки (РХУ) и комплекс коммуникаций, обеспечивающий циркуляцию рабочего вещества — γ -носителя.

В зависимости от природы образования радионуклидов в рабочих веществах радиационных контуров последние делятся на радиационные контуры с неделящимися рабочими веществами (НРК) и так называемые урановые радиационные контуры (УРК).

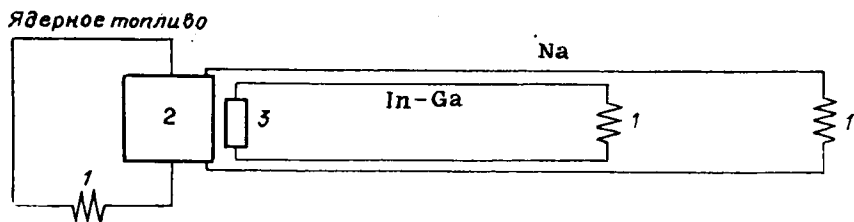


Рис. 1.2. Общая схема радиационных контуров различных типов:

1 — радиационно-химическая установка; 2 — активная зона ядерного реактора; 3 — генератор активности

В НРК образование γ -излучения происходит при поглощении избыточных нейтронов или нейтронов утечки из АЗ. НРК разработаны для реакторов корпусного, канального типов и на быстрых нейтронах. Для реакторов первых двух типов предложено использование сплавов индия. Чистый индий имеет температуру плавления $T_{пл} = 156^\circ\text{C}$, поэтому его использование в качестве рабочего вещества непрактично, хотя в принципе возможно со специальной нагревательной системой. Сплавы же индия эвтектического типа при комнатной температуре находятся в жидком состоянии и поэтому могут легко перекачиваться по контуру электромагнитными насосами. В контуре РК-1 используется индий-галлиевый сплав (20,5% $^{116}\text{In} + 79,5\%$ Ga) с $T_{пл} = 16^\circ\text{C}$; в контуре РК-Л — индий-галлий-оловянный сплав (22% $^{116}\text{In} + 66\%$ Ga + 12% Sn) с $T_{пл} = 11^\circ\text{C}$. Сплав, циркулирующий по контуру, активируется в ГА, встроенном в реактор и перекрывающем одну или несколько боковых граней АЗ. Далее, сплав, проходя через облучатель, находящийся в рабочей камере, где размещаются объекты облучения, отдает энергию в виде γ -излучения.

При использовании радиационных контуров нейтронное излучение реактора не участвует в радиационно-химическом процессе и, следовательно, исключается опасность активации облучаемых веществ.

Кроме индия в числе других рабочих веществ неделящегося типа отметим натрий и марганец. Натрий является превосходным теплоносителем реакторов на быстрых нейтронах. Его же низкое сечение взаимодействия при активации тепловыми нейтронами ($0,53 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$) по сравнению с индием ($155 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$) в значительной степени компенсируется высокими потоками нейтронов и высокой энергонапряженностью реакторов такого типа. Поэтому имеется реальная возможность создания на базе этих реакторов радиационно-химического производства. Марганец как рабочее вещество контура практически не используется.

Наконец, известны урановые радиационные контуры (УРК) ядерных реакторов, основанные на использовании делящегося рабочего вещества (ядер-

ного горючего). В этом случае в качестве источников γ -излучения удастся использовать короткоживущие радионуклиды, образующиеся в процессе деления урана в циркулирующих по контуру шаровых ТВЭЛах. Благодаря этому УРК являются наиболее мощными и экономичными источниками γ -излучения.

Гамма-мощность НРК при энергетических реакторах 100—300 кВт, гамма-мощность УРК 1—8 МВт, что на 1—2 порядка превышает мощность радиационных установок с долгоживущими радионуклидами (10—30 кВт).

Таким образом, применение радиационных контуров представляется перспективным с точки зрения промышленного крупномасштабного осуществления радиационных процессов. Например, годовая производительность установки мощностью 1—2 МВт при изготовлении изделий из радиационно-модифицированного полиэтилена составит, согласно расчету, 5—10 тыс. т, а при производстве бетонполимерных изделий — 150—300 тыс. м³.

В качестве источников γ -излучения могут также рассматриваться отработавшие свой ресурс тепловыделяющие элементы ядерных реакторов (ТВЭЛы). В этом случае вместо обычного «охлаждения» (выдержки) ТВЭЛов в глубоких водяных колодцах их используют в качестве источников γ -излучения в радиационных установках. Применение ТВЭЛов имеет различные варианты и требует разработки и осуществления определенной технологии. В будущем это, возможно, будет один из основных путей использования отходов атомных реакторов.

Отработавшие ТВЭЛы можно 1) либо подвергать в специальных условиях химической переработке, связанной с извлечением отдельных радионуклидов, например ¹³⁷Cs, с последующим использованием γ -излучения оставшейся и сконцентрированной смеси осколков; 2) либо использовать непосредственно в виде источников γ -излучения в бассейне, где они обычно «остывают». В последнем случае в бассейн под слой воды (~4 м), где хранятся ТВЭЛы, опускают облучаемые объекты.

В СССР и за рубежом было создано около 30 установок с отработавшими ТВЭЛами. Однако до сих пор по ряду причин ТВЭЛы практически не используются. Описания процессов с такими источниками почти не встречаются в литературе.

Наиболее эффективным путем использования γ -излучения осколков является циркуляция ТВЭЛов между реактором и облучателем радиационной установки. При этом ТВЭЛы часть времени работают в реакторе, а в остальном — в радиационной установке как источники γ -излучения. Этот вариант представляет собой разновидность УРК.

1.3.2. Долгоживущие радионуклидные источники

В радиационной химии полимеров α -излучение практически не применяется из-за его малой проникающей способности. Немногочисленные примеры использования α -излучения относятся главным образом к радиационной полимеризации газовых систем. По этой же причине мало используют источники β -излучения, хотя имеются данные, что в некоторых случаях при полимеризации или отверждении в тонких слоях применение таких источников может оказаться целесообразным, благодаря равномерному облучению больших поверхностей и повышенной скорости полимеризации (структурирования) вследствие эффективного поглощения β -частиц.

Характеристика отечественных гамма-установок различных типов

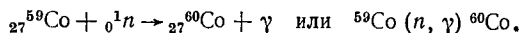
Параметры установки	Исследования				
	универсальные			для экспериментов в малых объемах	для экспериментов в крупных масштабах
	К-60000*	К-300000*	Панорама	РХ-γ-30**	УК-70000*
Активность облучателя, ПБк	4,81	7,40	1,85	0,70	1,67
Защита сухая водяная	+	+	+	+	+
Облучатель подвижный неподвижный	+	+	+	+	+
Способ подъема облучателя электромагнитный механический гидравлический	+	+	+		+

* Цифровые значения указывают общую максимальную активность облучателя в

** Цифровые значения указывают общую максимальную активность облучателя в

В качестве радионуклидов в радиационной химии используется обычно ^{60}Co , реже ^{137}Cs , как источники γ -излучения. Излучение радионуклидного источника моноэнергетично или не является характеристическим, т. е. обладает несколькими дискретными энергиями. Так, для изотопа ^{60}Co имеются две дискретные линии с энергиями фотонов 1,33 и 1,17 МэВ. Для ^{60}Co период полураспада составляет 5,3 года, для ^{137}Cs — 30 лет (с энергией фотона 0,66 МэВ).

В качестве примера покажем получение радионуклида ^{60}Co из обычного изотопа (^{59}Co), которое осуществляется в каналах ядерного реактора по следующей схеме:



1.3.3. Радиационно-химические гамма-установки

Для радиационной химии полимеров наиболее широкое применение нашли радиационно-химические установки с радионуклидными источниками γ -излучения, в особенности с ^{60}Co . В СССР разработаны такие радиоизотопные установки с сухой

Таблица 1.1

для радиационно-химических целей

Тельские			Опытно-промышленные			Промышленные	
для проточных жидкофазных процессов	для радиационно-технологических исследований		для жидкофазных процессов	для облучения крупногабаритных блочных объектов	для проточных жидкофазных процессов	для производства самослипающихся термостойких изоляционных материалов	для производства паркета из ДРХМ
РХУНД-20000*	Угра	ГУ-200** (УГУ-200, ГУТ-200)	Прилив	Паркет	Гамма-ток-100**	РВ-1200**	ГУД-300**
0,44	2,59	0,52	7,40	7,40	2,22	29,6	7,40
+	+	+	+	+	+	+	+
+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+		+	+

г-экв. радия.
кг-экв. радия.

защитой различной мощности — установки серии «К» (например, К-1400, К-20 000, К-60 000) и др. (цифры указывают общую максимальную активность радионуклидного источника в облучателе в г-экв. радия) и с водяной защитой. Установки с сухой защитой получили большее распространение. Кроме того, они более предпочтительны с экологической точки зрения.

В табл. 1.1 представлена характеристика различных гамма-установок. Видно, что они различаются *типом защиты* (сухая, водяная), *видом облучателя* (подвижный, неподвижный), *способом его подъема* (электромагнитный, механический, гидравлический). Эти варианты различны для исследовательских, промышленных и опытно-промышленных гамма-установок.

На рис. 1.3 представлена схема универсальной радиационно-химической установки серии «К». Этот тип установок позволяет осуществлять набор радионуклидных источников в различных вариантах, что дает возможность создавать в камере поле γ -излучения различной геометрии и мощности дозы, что, в свою очередь, позволяет использовать их для радиационной обработки различных объектов на рабочем столе установки б. Препара-

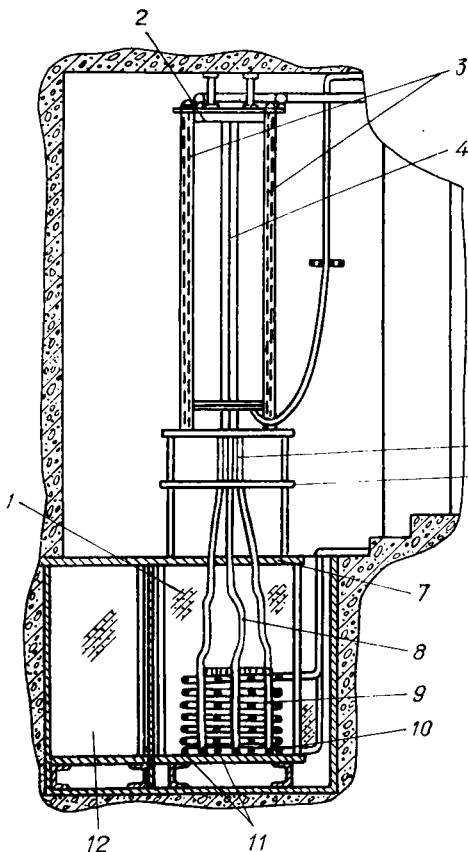


Рис. 1.3. Схема радиационно-химической гамма-установки (^{60}Co) серии «К» (К-60000, К-120000):

1 — основное хранилище; 2 — планшайба; 3 — механизм для подъема и опускания источников; 4 — спиральные элементы; 5 — облучатели; 6 — рабочий стол; 7 — верхняя плита хранилища; 8 — каналы; 9 — кассета с радиоуклидными источниками; 10 — амортизатор; 11 — змеевики; 12 — запасное хранилище

раты ^{60}Co , заряженные в кассеты в виде гибкой плотной пружины, из основного хранилища 1 по каналам 8 (их число достигает 20) в виде изогнутых диамагнитных труб (для предохранения от прямого «прострела» γ -излучения) могут быть подняты с помощью спиральных элементов 4 с электромагнитами на концах. Перемещение источников вверх и вниз осуществляется механизмом 3 за счет движения планшайбы 2 с прикрепленными к ней спиральными элементами. На дне каждого канала имеется амортизатор 10, предо-

храняющий кассеты от ударов при аварийных сбросах в хранилище. По змеевикам 11 циркулирует водопроводная вода, снимающая разогрев в хранилище. Конструкция установки позволяет собирать облучатели 5 в форме полых цилиндров (различных диаметров), плоскостей (одной или двух с различными расстояниями между ними), в виде отдельного или нескольких стержней и т. п. Эти облучатели имеют автономное водяное охлаждение и монтируются на рабочем столе установки 6, который базируется на верхней плите 7 основного хранилища 1.

Эффективность использования излучения у гамма-установок ниже, чем у ускорителей электронов. Однако КПД таких установок удастся повысить специализированным конструированием. Например, при кольцевом расположении облучателей в установках для модифицирования кабельных изделий КПД может быть поднят до 15—20%. К 1987 г. в мире работало 140 гамма-установок с ^{60}Co суммарной активностью 4 ЭБк. Основной поставщик (71 установка) — Канада.

1.3.4. Ускорители электронов

Среди источников ионизирующих излучений для целей радиационной химии полимеров в настоящее время находят успешное применение ускорители электронов.

Ранее для этих целей использовали рентгеновские установки. Рентгеновское излучение имеет непрерывный энергетический спектр в отличие от моноэнергетического γ -излучения радионуклидных источников.

Из отечественных серийных аппаратов для целей радиационной химии полимеров описана рентгеновская установка для промышленной дефектоскопии РУП-400-5 (РУП-3). Однако при режимах длительного облучения эта установка ненадежна в работе. Ее переделка с выводом электронного пучка привела к модификации аппарата (типа ЭУ), используемого, например, для структурирования полиэтиленовой пленки.

Преимуществом ускорителей электронов является их меньшая радиационная опасность (при выключении они радиационно безопасны). Мощность и геометрия пучка, энергия и сила тока электронного излучения поддаются регулированию в широком диапазоне. Сила тока пучка электронов определяет мощность поглощенной дозы излучения, которая на несколько порядков выше, чем у γ -излучения радионуклидных источников. Ускорители находят широкое применение в осуществлении радиационных процессов модификации (сшивания, отверждения, прививки), реже полимеризации.

Одним из ограничений использования ускорителей заряженных частиц является поглощение излучения средой полимера (или мономера) или стенками реактора. Поэтому такие установки практически целесообразны для проведения процессов в тонких слоях. Этот принцип реализуется для ускорителей, применяемых в первую очередь для отверждения лакокрасочных материалов при формировании покрытий.

При работе в режимах, когда ускорители могут обеспечивать достаточно высокую энергию электронов — до 10 МэВ и более (для преодоления стенок реактора или обеспечения реакции в толще субстрата), о применимости их судят по тому, не будет ли вызывать такое облучение появление «наведенной активности» из-за ядерных реакций или ядерных фото-эффектов. По этой причине стремятся не использовать пучки с энергией электронов выше 3 МэВ, хотя в некоторых процессах, например при получении древесно-пластмассовых композиций, применяются ускорители с энергией до 10 МэВ.

Таким образом, нужно установить оптимальную энергию, достаточную для передачи массе мономера или полимера необходимой дозы излучения после преодоления стенок реактора и получения радиационно безопасного полимера.

Ускорители позволяют вести как непрерывное, так и импульсное облучение объектов, когда перепады облучения с высокой интенсивностью (мощностью дозы) чередуются пере-

Характеристика основных типов ускорителей электронов, применяемых в радиационной технологии полимеров и полимерных материалов

Тип	Модель	Страна, фирма	Характеристика пучка					
			Энергия электронов, МэВ	Средняя сила тока, мА	Сила тока в импульсе, А	Частота импульса, Гц	Длительность импульса, с	Средняя мощность пучка, кВт
Электростатические генераторы	—	—	0,3—0,5	0,1—5,0	—	0	Постоянный ток	—
	ЭГ-25 KS-3000	СССР США, HVES*	2,5 3,0 0,3—0,5	0,25 1,00 0,1—100	—	—	То же » Постоянный ток	— — —
Каскадные генераторы	—	—	0,3—0,5	0,1—100	—	0	Постоянный ток	—
	КТЭ-500	СССР	0,5	1,5	—	—	То же	0,75
	Электрон-III	СССР	0,7	10	—	—	»	7
	Электрон-IV	СССР	0,5	20	—	—	»	10
	Аврора-II	СССР	0,5	50	—	—	»	25
	Аврора-V	СССР	0,5—0,75	30—60	—	—	»	до 100
	ЭОЛ-400	СССР	0,4	50	—	—	»	20
	ЭОЛ-600	СССР	0,6	до 100	—	—	»	60
	Dynamitron	США, RDI**	0,4—5 0,2—5	25—100 0,1—100	—	—	»	27,5—200
	—	—	0,35 1,0	5 3	0,1—10	0,01—4 ⁰⁰ 50 500	10 ⁻⁶ —10 ⁻² 8·10 ⁻³ 2·10 ⁻⁶	— 1,7 3
Трансформаторы (различных типов)	ЭУ-0,4 РТЭ	СССР СССР	0,4—1,0 1,5	до 50 до 70	—	—	—	20
	ЭЛВ-1	СССР	0,7—1,5	15	—	—	—	100
	ЭЛТ-1,5	СССР	1,5	—	—	50	6·10 ⁻³	15—25
	ЭЛИТ-2	СССР	0,3—2,5 0,15—0,30	10—100 20—300	—	—	3,5·10 ⁻⁶	10
	ICT	США, HVES*	0,15—0,30	20—300	—	—	—	до 150
	—	—	0,15—0,30	20—200	—	0	Постоянный ток	—
	ESH	ФРГ, Polymer-Physik, Dürr	0,15—0,18	100	—	—	То же	—
Низкоэнергетичные со сканирующей системой	ESH	ФРГ, Polymer-Physik, Dürr	0,15—0,18	100	—	—	»	15
	ESH-150-250	ФРГ, Polymer-Physik, Dürr	0,15—0,18	100	—	—	»	15

Названия с линейным катодом	—	—	0,15—0,3	150—450 ^{4*}	—	0	Постоянный ток	—
Electroscirtain (электронная «штора»)	США, ESI***	0,15—0,3	15—125	—	—	—	То же	25—30
СВ	То же	0,175	120	—	—	—	«	23,5
СВ 175/185/120	»	0,25	50	—	—	—	«	12,5
СВ 250/100/50	США, RPC**	до 0,25	до 500	—	—	—	«	до 150
Линейные	—	1,0—3,0	0,1—10	0,1—10	—	50—500	0,2·10 ⁻⁶ —700·10 ⁻⁶	—
У-10	СССР	2,5—3,0	0,35	—	—	400	2,5·10 ⁻⁶	0,9—1,0
Электроника (ЭЛУ-4)	СССР	3—5	1,25	—	—	200	4,5·10 ⁻⁶	5
ЛУЭ-8-5	СССР	8	0,7	—	—	31—500	2,8·10 ⁻⁶	5—7
Импульсные	США, RDI**	16	—	—	—	—	2·10 ⁻⁹	—
сильноточные	Япония, Mutsubi-shi Electric Co.	37	—	—	2	—	0,2·10 ⁻⁸ —1·10 ⁻⁸	—
ИЛУ-6	—	36,6 ^{3*}	—	—	~100	—	до 1,8·10 ⁻¹¹	—
Синус-6	СССР	0,2—5,0	—	—	10 ² —10 ³	0,02—1	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁶	—
Febepron-705	СССР	0,7—2,0	10—30	—	1	2—75	700·10 ⁻⁶	20
	СССР	0,4	—	—	~8·10 ³	~100	25·10 ⁻⁹	—
	США, F.E.C. ^{7*}	2,0	20	—	10 ³	—	2,5·10 ⁻⁸	40

* High Voltage Engineering Corp.

** Radiation Dynamics Corp.

*** Energy Science Inc. Ateliers des Charmilles.

^{4*} мА/м, при длине катода до 2,5 м.

^{5*} Radiation Polymer Co.

^{6*} Микромпульс.

^{7*} Field Emission Corp.

рывами. Частота импульсов может меняться от 10^{-12} до 10^{-6} с.

Ускорители классифицируют:

1) по способу передачи энергии — а) прямого действия, б) косвенного действия;

2) по геометрии траектории электронов (для ускорителей косвенного действия) — а) линейные, б) циклические;

3) по временным соотношениям тока пучка — а) постоянного тока (непрерывного действия), б) импульсные (все линейные и циклические);

4) по энергии ускоренных электронов — а) низкоэнергетичные (менее 300 кэВ), б) среднеэнергетичные (от 300 кэВ до 4 МэВ), в) высокоэнергетичные (более 4 МэВ);

5) по области использования — а) исследовательские, б) промышленные.

Краткие характеристики основных типов ускорителей приведены в табл. 1.2. Следует отметить, что все приведенные в этой таблице типы ускорителей, кроме линейных, относятся по классификации к п. 1 — к ускорителям прямого действия или высоковольтным. Принцип их действия основан на ускорении заряженных частиц за счет их однократного пробега в электрическом поле, создаваемом разностью потенциалов. В этом случае приобретаемая энергия электронов (в МэВ) будет равна разности потенциалов (в МВ), создаваемой в трубке ускорителя.

Первый электростатический генератор был создан в 1931 г. Ван де Граафом и назван его именем. В 50—60-е годы была проверена возможность использования этого ускорителя в радиационной химии. Полученные обнадеживающие результаты явились своеобразным толчком для развития ускорительной техники. Однако в наше время электростатический генератор применяют все реже и заменяют другими более экономичными, надежными и компактными ускорителями.

Каскадные генераторы относятся к аппаратам постоянного тока с емкостной или индуктивной связью отдельных каскадов. В них высокое постоянное напряжение получается путем многократного умножения переменного напряжения, вырабатываемого во вторичной обмотке трансформатора. По сравнению с генератором Ван де Граафа каскадные генераторы позволяют получать гораздо большие мощности пучка ускоренных частиц. По этому типу работают получившие в Советском Союзе преимущественное использование для промышленных процессов ускорители типа «Электрон», «Аврора» и др. (см. табл. 1.2).

Существует несколько видов ускорителей трансформаторного типа. Среди них отметим: резонансный трансформатор (РТЭ), трансформатор с изолированным сердечником (ИСТ, ЭЛВ), электронный трансформатор (ЭЛТ), трансформатор с ударным возбуждением, электронный импульсный трансформатор (ЭЛИТ) и др. На рис. 1.4 представлена принципиальная

Ниже приведены КПД (в %) ускорителей электронов различных типов:

Электростатические	2—15
Каскадные	20—25
Трансформаторные	60—90
Линейные	до 10

Эти значения превышают КПД гамма-установок с радионуклидными источниками.

Укажем еще на особенности поглощения веществом ускоренных электронов. На рис. 1.7 приведена схема моноэнергетического пучка электронов, из которой виден экстремальный характер распределения поглощенной дозы по толщине образца. С увеличением энергии электронов полоса максимума будет уширяться и охватывать большие глубины проникновения. Появление максимума связано с развитием процесса ионизации в массе вещества, вызываемого падающими электронами и повышением плотности ионизации среды за счет обратного рассеяния вторичных электронов на больших глубинах. Это приводит к росту поглощенной дозы излучения. Спад на кривой распределения объясняется поглощением и рассеянием электронов. Следует отметить, что за счет процессов рассеяния максимум распределения поглощенной дозы по толщине смещается к поверхностным слоям вещества.

Из рис. 1.7, а видно, что максимальная поглощенная доза находится примерно на $\frac{1}{3}$ расстояния от поверхности. Пройдя еще такой же путь от максимума поглощенной дозы в глубину объекта, поглощенная доза практически сравнивается с той, которая отмечена у поверхности облучаемого объекта при падении пучка. Этот путь от поверхности составляет примерно $\frac{2}{3}$ общего расстояния в глубину объекта, где осуществляется ионизация. Именно в этой области (т. е. на расстоянии $2l$ по рис. 1.7, а) целесообразно проводить радиационную обработку объектов пучком ускоренных электронов, так как при этом неравномерность поглощенной дозы колеблется в пределах $\pm 25\%$, достигается наибольшая глубина проникновения и тем самым наиболее

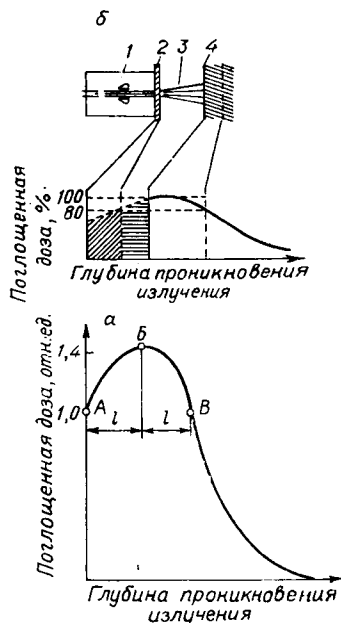


Рис. 1.7. Распределение поглощенной дозы по толщине объекта, облучаемого пучком ускоренных электронов при его нормальном падении к плоскости объекта для средних высокоэнергетичных (а) и для низкоэнергетичных (б, по данным В. Кармана) ускорителей:

1 — трубка ускорителя; 2 — титановая фольга на выпускном окне; 3 — воздушный зазор; 4 — субстрат; $2l$ — полезная глубина проникновения излучения

выгодно используется энергия пучка. Это справедливо главным образом для средне- и высокоэнергетичных ускорителей. Что же касается низкоэнергетичных ускорителей, то кривая распределения дозы приобретает асимметричность и наибольшая поглощенная доза на поверхности облучаемого объекта достигается варьированием толщины фольги выпускного окна ускорителя и воздушного зазора между ускорителем и поверхностью облучаемого субстрата (см. рис. 1.7, б).

Для создания большей равномерности облучения по толщине используют прием двухстороннего облучения. Можно добиться более равномерного поля и в малых толщинах, если применить многослойный объект и вырезать узкую по толщине полосу, соответствующую максимуму поглощенной дозы. Однако последний способ приводит к нерациональному расходу энергии пучка.

Ускорители электронов могут служить также для генерации *тормозного рентгеновского излучения* с максимальной энергией, соответствующей энергии электронов, но отличающегося от электронного излучения большей проникающей способностью. Для этого пучок электронов направляют на мишень из металла с большим атомным номером (золото, вольфрам, тантал и т. п.). Однако мощность дозы тормозного излучения низка и пока не найдены эффективные конструкторские решения. Реализация этой идеи расширила бы возможности радиационной обработки на ускорителях более массивных объектов.

Общее сопоставление γ -излучения и потока электронов позволяет по их проникающей способности отнести каждый из этих видов излучения к соответствующей области использования в радиационной химии полимеров.

В табл. 1.3 приведены сравнительные данные проникающей способности γ - и электронного излучения в воде.

Таким образом, γ -излучение целесообразно применять для радиационной обработки конденсированных систем, блочных,

Таблица 1.3

Проникающая способность γ -излучения и пробег электронного излучения

Излучение	Энергия, МэВ	Слой половинного ослабления γ -излучения или средний линейный пробег электронов в воде, см
γ - ⁶⁰ Co	1,17 и 1,33	11
γ - ¹³⁷ Cs	0,67	7,5
Электроны	1	0,55
	2	1,0
	3	1,5

крупногабаритных объектов, а также объектов в герметичных толстостенных оболочках. Тонкослойные объекты, пленки, ленты, покрытия следует обрабатывать электронным излучением. Область применения радиационной обработки ускоренными электронами неуклонно расширяется. Подробнее об этом см. в гл. 5.

1.4. ДОЗИМЕТРИЯ

Принцип радиационной дозиметрии основан на том, что равные количества энергии одного и того же вида излучения вызывают такие же изменения в подобных системах, находящихся в одинаковых условиях.

Методы дозиметрии

Прямые методы

Химические:

- 1) радиационно-химические (дозиметр Фрикке, электрохимические и др.);
- 2) полимерные;
- 3) фотографические.

Физические:

- 1) ионизационные;
- 2) калориметрические;
- 3) другие методы.

Косвенные методы

Вычисление дозы по активности источника (α , β -излучение). Собираение заряда.

В современной дозиметрии сложилась область *твёрдофазной дозиметрии* (с помощью стекол, полимерных пленок, кристаллов галогенидов щелочных металлов и др.), в которой находят применение как химические, так и физические методы, в том числе такие, как люминесцентные и сцинтилляционные.

Ниже указаны диапазоны доз (в Гр), измеряемые различными методами:

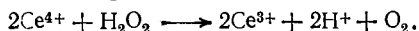
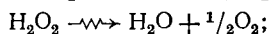
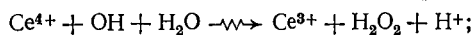
Химические	10^{-3} — 10^8
Физические	
ионизационные	10^{-8} — 10^6
калориметрические	10^{-1} — 10^6

Дозиметрия заключается в экспонировании детектора (раствора химических реагентов, пленки, стекла и т. п.) и количественном фиксировании происшедшего радиационно-химического превращения соответствующим методом: спектрофотометрическим, электрохимическим (обычно потенциометрическим), поляриметрическим, хроматографическим и др.

1.4.1. Прямые дозиметрические методы

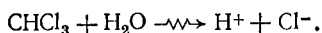
Химические методы дозиметрии. Известны следующие наиболее важные *радиационно-химические реакции*, используемые в дозиметрии.

1. Восстановление Ce^{4+} в Ce^{3+} в водных растворах*:



Радиационно-химический выход G (см. 1.4.4) этой реакции небольшой ($\sim 2,7$), поэтому для измерения малых доз эта система дозиметрии не используется.

2. Образование HCl из CHCl_3 (насыщенный водный раствор):



Однако при малых дозах эта реакция протекает не строго пропорционально дозе излучения, ошибка для малых доз до 100%.

3. Дозиметр Фрикке — ферро-сульфатная дозиметрия — наиболее распространенный тип дозиметрии, основанный на окислении ионов железа:



$G = 15,5$ ион/100 эВ для $\gamma = {}^{60}\text{Co}$ при комнатной температуре. Применяется для измерения излучений различных энергий и видов излучения (β -, γ -, γ - и нейтронного и т. п.). При стандартных условиях опытов этот вид дозиметрии дает особенно хорошие результаты при дозах $10\text{--}10^2$ Гр. Обычно используют спектрофотометрический метод фиксирования результатов, например, на спектрофотометре СФ-26:

$$D/\tau = 2,83 \cdot 10^4 (A - A_0)/l,$$

где D — поглощенная доза, сГр; A — оптическая плотность облученного раствора; A_0 — оптическая плотность исходного раствора; l — длина поглощающего слоя кюветы, см; τ — время контакта раствора с излучением, с.

Это лучший, универсальный и наиболее надежный метод.

Из других жидких дозиметрических систем следует упомянуть *глюкозный детектор* (в СССР тип ДОГ-25/200), предназначенный для γ -излучения (0,66—1,25 МэВ) для диапазона 0,25—2,0 МГр при мощности поглощенной дозы 1—50 Гр/с, погрешность определения $\pm 5\%$, и *хлорбензол-этанольный детектор* (в СССР тип ДХБЭ-0,2/20), также предназначенный для

* Стрелка $\xrightarrow{\gamma}$ обозначает реакцию, протекающую под воздействием ионизирующего излучения.

γ -излучения в диапазоне 2—200 кГр, погрешность определения не выше 10%.

В последнее время получают распространение *электрохимические дозиметры*, в детекторах которых, обычно с платиновым электродом, протекают радиационно-электрохимические процессы окислительно-восстановительного типа. Типичные дозиметрические системы: Pt/0,4 моль/л H_2SO_4 (окисление H , $\text{HO}\cdot_2$, H_2O_2 , H_2), Pt/0,4 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,02$ н. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (окисление H_2), Au/0,4 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,003$ моль/л Fe^{2+} (восстановление Fe^{3+}). Индикаторный электрод представляет собой платиновый капилляр. Потенциал электрода поддерживается постоянным с помощью потенциометра и задается относительно потенциала электрода сравнения. В качестве измерителя силы тока применяют микроамперметры (типа М-95) или самописцы (типа Н-37). Преимущества электрохимических дозиметров: высокая чувствительность — на 3—4 порядка выше, чем у ионизационных камер; расширенный диапазон поглощенных доз (5—50 кГр) и мощностей доз (0,1—25 Гр/с) для известных дозиметрических растворов; малая чувствительность к примесям; возможность непосредственного отсчета при проведении радиационно-химического процесса — делают их весьма перспективными.

В СССР выпускается электрохимический дозиметр ЭД-1, за рубежом Megaradmeter.

Полимерные дозиметры основаны на контролируемых радиационно-химических превращениях полимерных систем под действием ионизирующих излучений. Для целей дозиметрии можно применять разнообразные полимеры, а превращения, по которым оценивается доза, таковы: окрашивание (или обесцвечивание) пленок, изменение вязкости растворов полимера, концентрации накапливающихся при радиоллизе свободных радикалов, массы полимера в результате окисления в атмосфере воздуха и т. п. Полимерная дозиметрия относится к химической, так как связана с необратимыми структурными изменениями в полимерной системе (пленке, растворе и т. п.). В табл. 1.4 приведены характеристики ряда полимерных дозиметрических систем.

Наиболее практичны пленочные дозиметры-свидетели, получающие наибольшее распространение. Такие пленки обычно содержат добавки красителей, и о поглощенной дозе на данном участке облученного объекта судят по изменению окраски. Например, венгерская пленка мегараи меняет цвет от зеленого до бордового. В СССР выпускается красная целлофановая пленка ДПЦ-2/25 с красителем тиозинового красной.

Широко распространены триацетатцеллюлозные пленки, в которых вследствие интенсивно протекающей радиационной деструкции основы (целлюлозы) накапливаются стабильные в течение многих суток радикалы, поглощающие в УФ-области. Регистрируют УФ-спектры поглощения облученных пленок в

Характеристика полимерных дозиметрических систем

Система	Измеряемое превращение	Диапазон поглощенных доз, Гр
Целлюлоза	Изменение интенсивности желтой окраски после обработки облученного полимера раствором NaOH	10^4 — 10^6
Полистирол	Изменение оптической плотности при 330 нм	$6 \cdot 10^4$ — $4,2 \cdot 10^5$
Полиметилметакрилат	Изменение оптической плотности при 280, 292, 305, 314 нм	10^3 — $6 \cdot 10^4$
Полиэтилентерефталат	Изменение оптической плотности в области 325—330 нм	10^4 — 10^7
Поливинилхлорид	Изменение оптической плотности в области 395—396 нм	10^3 — 10^5
Триацетат целлюлозы	Изменение оптической плотности в области 270—340 нм	$5 \cdot 10^3$ — 10^6
Полиэтилен	Изменение оптической плотности при 10350 нм	$5 \cdot 10^5$ — 10^6
Полипропилен	Изменение оптической плотности при 245 нм	$5 \cdot 10^3$ — $2 \cdot 10^5$

области 300—320 нм в сравнении с необлученной. Отечественная триацетатная пленка производства Шосткинского химкомбината толщиной 140 мкм часто используется в пакетах.

Разработаны пленочные дозиметры на основе пленок из галогенсодержащих полимеров (например, сополимера винилхлорида и винилиденхлорида). HCl, выделяющаяся при радиоллизе, изменяет цвет красителя-добавки, чувствительного к кислоте, и по калибровочным стандартам измеряют поглощенную дозу, набранную в соответствующее время.

Из других дозиметров отметим дозиметр на основе полиметилметакрилата или сополимера метилметакрилата с 2—4% этил- или бутилакрилата (в СССР тип дозиметра Дакрил ДРД-0,4/4,0) в виде пластин толщиной 2 мм. Определение поглощенной дозы проводят по изменению оптической плотности при 314 нм. Такие дозиметры рекомендованы для ускоренных электронов с энергией выше 3 МэВ в диапазоне 4—40 кГр и мощности поглощенной дозы $0,5$ — 10^4 Гр/с. Они могут быть также использованы для γ -излучения с энергией фотонов 0,66 и 1,25 МэВ. Погрешность определения $\pm 12\%$.

За рубежом применяют также пленки на основе полихлорстирола с добавками метилата малахитового зеленого (тип FWT-70), которые при облучении приобретают синюю окраску. Их считают наиболее универсальными, не чувствительными к энергии излучения, мощности поглощенной дозы (интервал 1 — 10^{12} Гр/с), кислороду. Диапазон измеряемых поглощенных доз $0,1$ — 500 кГр.

Известно, что γ -, рентгеновское и другие виды ионизирующего излучения влияют на «засвечивание» фотопленок (пластин). Но эти явления наблюдаются при очень малых дозах, хотя сейчас и для больших доз разработаны специальные фотоземлюльсии. Диапазон доз такой фотографической дозиметрии от 10^{-4} — 10^2 Гр.

Физические методы дозиметрии. *Ионизационный метод* основан на способности ионизирующих излучений вызывать ионизацию. Чаще всего ионизационный эффект регистрируют по силе тока, который достигает насыщения при захвате электродами, находящимися в ионизационной камере, всех ионов, образовавшихся под действием излучения. С помощью этого метода определяют мощность экспозиционной дозы или экспозиционную дозу, а затем при известных параметрах среды и энергии излучения рассчитывают поглощенную дозу. Метод используется в основном для дозиметрии рентгеновского и γ -излучений.

Калориметрический метод — это абсолютный и наиболее точный дозиметрический метод в области 1 — 10^6 Гр. Основан на измерении количества теплоты, выделяющейся в веществе детектора при действии излучения. Так как это весьма малые количества теплоты, необходимы очень точные приборы. При измерении скорости подъема температуры воды, подвергнутой облучению, установлено, что поглощенная доза 10 кГр повышает температуру 1 г воды на $2,39^\circ\text{C}$.

Для дозиметрии могут быть использованы и другие физические эффекты в объектах, подвергаемых радиационному воздействию: окрашивание твердых тел (силикатных стекол), флуоресценция, изменение механических свойств и т. п.

При действии излучений высоких энергий на силикатное стекло выбиваемые электроны фиксируются в электронных ловушках (так называемых F-центрах), вследствие чего появляется окраска. Эти электроны могут освобождаться со временем, особенно при нагревании, а затем возвращаться в основное состояние. На этом базируется «отжиг» облученных стекол, т. е. их просветление при нагревании. Метод очень капризен, так как интенсивность потемнения сильно зависит от примесей, поэтому необходимо пользоваться стандартными стеклами.

1.4.2. Косвенные дозиметрические методы

Дозиметрия по активности источника. Применяется главным образом для точечных препаратов α - и β -излучений, но также может быть использована для γ -излучения (как точечного, так и других источников — цилиндров, плоскостей и т. д.).

Метод собирания заряда. Применяется для дозиметрии электронного пучка, напряжение которого измерено непосредственно. Пучок направляется в ячейку с ферросульфатным раство-

ром, из которой по платиновому электроду ток отводится на суммирующее устройство. Устройство ячейки должно гарантировать полное поглощение пучка электронов.

Отметим еще, что для ускорителей электронов применяют приближенную расчетную дозиметрию по режиму работы ускорителя на основании измерения энергии частиц и силы тока пучка. Энергию электронов можно определить пороговыми ядерными реакциями.

В заключение следует отметить, что химическая, а именно ферросульфатная (дозиметр Фрикке) дозиметрия — наиболее универсальный, точный и надежный метод. Для электронного излучения наиболее практична пленочная дозиметрия.

1.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ВЕЩЕСТВОМ

Наиболее существенное отличие радиационно-химических процессов от фотохимических состоит в неизбирательности поглощения ионизирующего излучения. Энергия фотона γ -излучения настолько превышает энергию химических связей в органических мономерных и полимерных молекулах, что фактически нет различия какой электрон какой связи будет взаимодействовать с фотоном. Поэтому параметры энергетической прочности химических связей в этих соединениях не являются надежными критериями для предсказания направлений радиационно-химических превращений. Следовательно, при действии излучений высоких энергий на вещество поглощение не зависит от его природы, а поглощенная энергия прямо пропорциональна общему числу электронов в единице объема вещества, подвергаемого радиационной обработке.

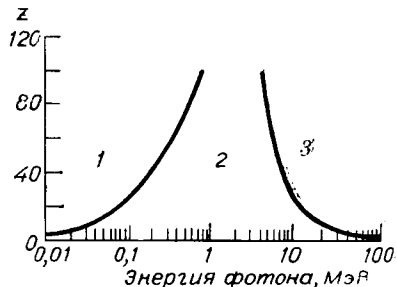
Кроме того, в результате взаимодействия электронов, выбитых из атомов или молекул в процессах первичной ионизации, с незатронутыми ионизацией атомами и молекулами вещества образуются вторичные δ -лучи. Они ведут к возникновению треков, шпор или колонн ионов, что характеризует неравномерное распределение активных частиц в облучаемом объеме. Это также является типичным для радиационно-химических процессов в отличие от фотохимических.

С точки зрения физики, взаимодействие излучений высоких энергий с веществом зависит от энергии фотонов (квантов) и атомного номера элемента. В зависимости от этих факторов может преобладать один из трех механизмов: фотоэлектрический эффект, эффект Комптона или эффект образования пар (рис. 1.8). Разделяющие линии на этом рисунке проведены так, что вдоль них атомные поперечные сечения взаимодействия одинаковы для областей соседних процессов.

Согласно квантовой теории, лучистая энергия (в том числе γ -излучение) представляет собой поток фотонов. Их взаимодействие с веществом приводит к его ионизации или возбуж-

Рис. 1.8. Действие ионизирующего γ -излучения на вещества, содержащие элементы с порядковым номером z (по данным Р. Эванса):

1 — преобладает фотоэффект; 2 — преобладает эффект Комптона; 3 — преобладает образование пар



дению. При ионизации из вещества освобождаются вторичные (термализованные) электроны, способные к новым дальнейшим актам ионизации или возбуждения. Познакомимся с каждым из этих процессов.

Фотоэлектрическое поглощение. Кинетическая энергия выбитого электрона E_e равна разности $E_e = h\nu - E_{св}$ между энергией фотона $h\nu$ и энергией связи электрона $E_{св}$ в атоме (рис. 1.9, а). Обычно электрон выбивается с K - или L -уровня.

После испускания фотоэлектрона его вакантное место замещается электроном с соседней оболочки и происходит последовательный перенос электронов с внешней на внутреннюю вакантную орбиту. Такие переходы электронов либо сопровождаются испусканием фотонов характеристического (флуоресцентного) рентгеновского излучения, либо обуславливают вылет из атома одного из электронов верхних оболочек без промежуточного излучения (эффект Оже).

Фотоэлектрическое поглощение типично для рентгеновского и γ -излучений невысокой энергии. Оно наиболее характерно для тяжелых элементов.

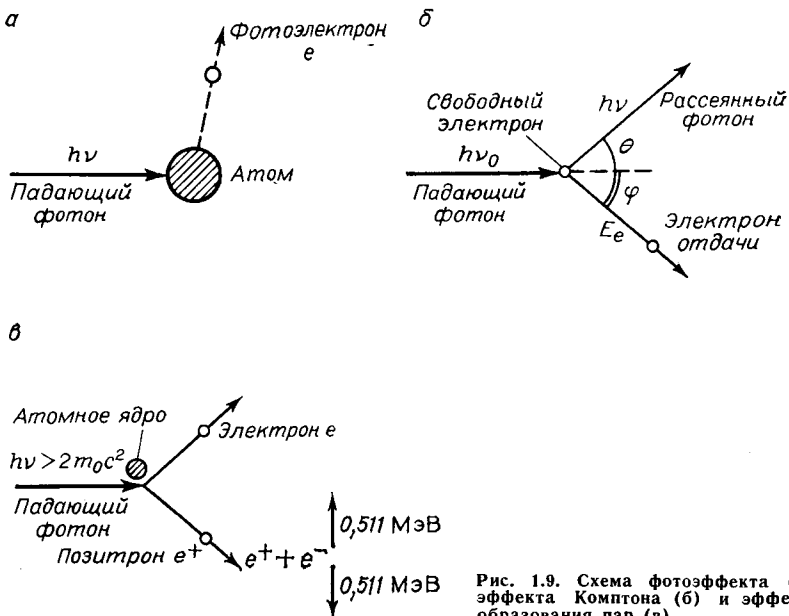


Рис. 1.9. Схема фотоэффекта (а), эффекта Комптона (б) и эффекта образования пар (в)

Эффект Комптона. Энергия фотона очень велика по сравнению с энергией ионизации атомов рассеивающего вещества. Поэтому этот процесс рассматривают как идущий с участием свободных электронов (рис. 1.9, б).

Падающий фотон передает часть энергии электрону, который вылетает под углом φ . После столкновения рассеянный фотон, потерявший часть энергии, изменяет направление движения на угол Θ . Энергия E рассеянного фотона связана с его первоначальной энергией E_0 и углом Θ следующим соотношением:

$$E = 0,51E_0/[0,51 + E_0(1 - \cos \Theta)].$$

Энергия электрона отдачи E_e практически равна разности энергий падающего и рассеянного фотона:

$$E_e = E_0 - E.$$

Рассеянные вследствие эффекта Комптона фотоны, взаимодействуя с веществом, теряют энергию далее, причем фотоны с низкой энергией передают электрону отдачи незначительную долю энергии, а высокоэнергетические фотоны способны передать ему энергию почти целиком.

Комптовское рассеяние — основной процесс для объектов радиационной химии полимеров в условиях применяемых энергий ионизирующих частиц (около 1 МэВ).

Эффект образования пар. Как известно, энергию с массой связывает уравнение Эйнштейна:

$$E = m_0 c^2,$$

где m_0 — масса электрона (позитрона) в состоянии покоя, $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-28}$ г; c — скорость света, $c \approx 3 \cdot 10^8$ м/с (в вакууме).

Если энергия падающего фотона больше 1,02 МэВ ($2m_0c^2$), становится вероятным механизм образования пар электрон — позитрон (рис. 1.8, в):

$$h\nu \longrightarrow e^- + e^+.$$

Это образование пар происходит вблизи третьей частицы (ядра или электрона). Процессу образования пар сопутствует *аннигиляция* позитронов и электронов, т. е. взаимодействие частицы и античастицы, сопровождающееся превращением их в другие частицы при сохранении общей массы, энергии, импульса и заряда системы:

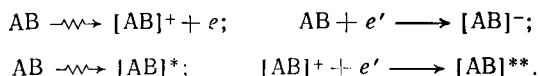
$$e^+ + e^- \longrightarrow h\nu.$$

При аннигиляции энергия $2m_0c^2$ сообщается выбрасываемым в противоположных направлениях двум фотонам аннигиляционного излучения (по 0,51 МэВ каждому).

Этот процесс типичен для тяжелых элементов и его значение для радиационной химии полимеров, как правило, ничтожно.

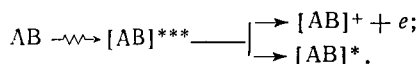
1.5.1. Первичные и вторичные радиационно-химические процессы

Первичные радиационно-химические процессы представлены на следующих схемах:



Это процессы *ионизации* и *возбуждения*. Возбужденные молекулы, т. е. обладающие избыточной энергией (электронной, колебательной или вращательной), могут передавать ее другим молекулам.

В первичных процессах имеет место переход высоких энергий от частиц, например ускоренных электронов, или фотонов к полимерным (или иным) молекулам, совершающийся очень быстро примерно за 10^{-17} с. Полагают, что процесс ионизации может протекать и через сверхвозбужденное состояние $[\text{AB}]^{***}$:



где $[\text{AB}]^*$, $[\text{AB}]^{**}$, $[\text{AB}]^{***}$ — молекула вещества в состоянии электронного возбуждения, но ниже потенциала ионизации.

Вторичный электрон e рассеивает свою кинетическую энергию до нескольких сотен эВ при последующих актах возбуждения и ионизации других молекул по соседству от молекулярного иона $[\text{AB}]^*$, что совершается не более чем за 10^{-15} с. Непосредственно вскоре после этого энергия, запасенная в молекулах, будет вырождаться в колебательную энергию или теплоту, повышая температуру матрицы (см. раздел 1.5.3.).

Представленные в общем виде объекты, которые подвергаются радиационной обработке, характеризуются разнообразием конкретных структурных форм; частные случаи для этих объектов будут рассмотрены ниже.

Вторичные радиационно-химические процессы, при которых происходит перераспределение первично поглощенной энергии, и определяют структуру конечных продуктов радиационных превращений.

Во-первых, это мономолекулярные процессы фрагментации. Например, фрагментация первичной частицы (молекулы или

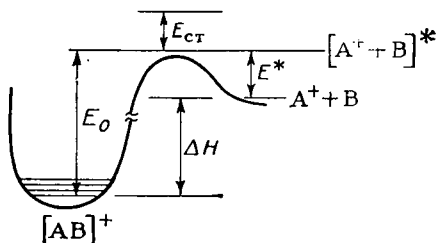
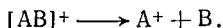


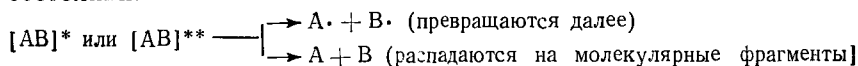
Рис. 1.10 Энергетическая диаграмма координаты вторичной реакции $[\text{AB}]^+ \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}$

макромолекулы) ионной природы:

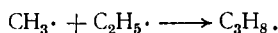


На рис. 1.10 представлена энергетическая диаграмма координаты такой реакции, где E_0 — энергия активации реакции, E^* — избыточная энергия, ΔH — теплота реакции и $E_{ст}$ — статистическая кинетическая энергия. Здесь энергия иона в возбужденной молекуле выше E_0 .

Пример фрагментации первичной частицы в возбужденном состоянии:



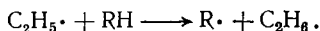
Радикалы $A \cdot$ и $B \cdot$ способны к следующим реакциям.
Рекомбинация:



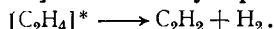
Диспропорционирование:



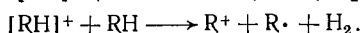
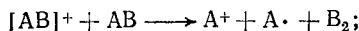
Замещение (передача цепи):



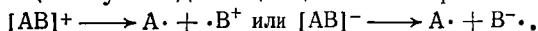
Пример распада $[AB]^*$ на молекулярные фрагменты:



Во-вторых, это бимолекулярные процессы. Они могут протекать и как разнообразные *ион-молекулярные реакции*, например:



Могут образовываться и *ион-радикалы* практически сразу после ионизации путем диссоциации ионизированной молекулы:



Таким образом, в этом случае имеет место большое разнообразие превращений радикалов, ионов и возбужденных молекул. Следовательно, первичное действие сводится к ионизации и возбуждению, что далее ведет к разрыву химических связей с образованием ионов и радикалов. Вторичные процессы — результат взаимодействия активированных фрагментов молекул друг с другом и с молекулами, не затронутыми действием излучения.

Однако не следует думать, что здесь мы имеем очень сложную смесь, в которой невозможно разобраться. Современные методы исследования (ЭПР, масс-спектрометрия и др.) помогают получить достаточно определенную информацию о природе продуктов радиолитического разложения и о его механизме. И при кажущейся пестроте постепенно выявляются закономерности, приводящие к тем или иным структурам.

1.5.2. Обратимые и необратимые радиационные эффекты

Обратимые радиационные эффекты. Это уже явления, типичные для полимеров. Обратимые радиационные изменения свойств исчезают после прекращения облучения. Обратимые изменения связаны с присутствием в облучаемом полимере (или полимерном материале) первичных продуктов взаимодействия излучения с веществом. Они сводятся к: 1) появлению наведенной электрической проводимости (т. е. свойств, аналогичных свойствам полупроводников); 2) возрастанию скорости крипа (ползучести) в поле излучения.

Указанные обратимые эффекты определяются в первую очередь мощностью дозы и по сути дела относятся к области радиационной физики полимеров.

Необратимые радиационные эффекты. Необратимые радиационные изменения свойств сохраняются и после прекращения излучения. Это следствие химических превращений после завершения реакций в облученном объекте. К ним относятся: полимеризация, прививка, сшивание, деструкция, окисление, изменение неопределенности (исчезновение и образование $C=C$ -связей), циклизация, изомеризация, аморфизация (реже, кристаллизация).

Необратимые эффекты определяются в основном поглощенной дозой излучения и в меньшей степени мощностью дозы, хотя учет обоих параметров необходим как в исследовательских, так и в прикладных работах.

1.5.3. Термические эффекты

В процессе радиационной обработки облучаемый объект получает энергию извне в виде фотонного или электронного излучения. Эта энергия главным образом поглощается веществом, а частично вызывает вторичное излучение (δ -лучи) в массе объекта (2—10%) или отражается (~2%). Кроме того, часть энергии (~20%) проходит через объект беспрепятственно, причем эта часть увеличивается (до ~70%) при использовании γ -излучения для объектов с малыми толщинами, например для пленок. В случае ускоренных электронов проскок энергии существенно зависит от энергии пучка и толщины объекта (см. рис. 1.7 и 5.1).

Распределение энергии излучения на поглощенную и не-поглощенную составляющие зависит от физических свойств объекта радиационной обработки и его формы, поэтому точные оценки здесь затруднительны. Поглощенная объектом энергия подвергается затем дальнейшим превращениям, вызывая различные эффекты. Судьба поглощенной энергии наиболее проста для тел, которые не подвергаются химическим изменениям. Например, в металлах атомы ионизируются в концентрации про-

порциональной мощности поглощенной дозы. Новые электроны увеличивают заселенность уже возбужденных электронов и т. д. В конечном итоге происходит вырождение поглощенной энергии в тепловую.

Для рассматриваемых объектов (мономеров, полимеров, полимерных материалов) химические изменения являются основными. Однако при этом не следует упускать из виду термические эффекты, сопровождающие химические превращения. Обратим внимание еще на то, что для многих процессов, в первую очередь полимеризации и сшивания, которые являются экзотермическими, имеет место дополнительная добавка тепловой энергии за счет тепловыделения при протекании соответствующих химических реакций. Таким образом, в адиабатических условиях термические эффекты, сопровождающиеся повышением температуры объекта, влияют в первую очередь на скорость химических превращений, если не происходит иных явлений, обусловленных летучестью компонентов системы, деструкцией и т. п.

В научных работах, имеющих целью получение реальной картины химических превращений, эти факторы необходимо

Таблица 1.5

Удельная теплоемкость c_p некоторых объектов и повышение температуры Δt после их радиационной обработки ускоренными электронами при 25 °С и —196 °С

Объект	25 °С (298 К)			—196 °С (77 К)		
	c_p , кДж/(кг·К)	Δt , °С, после воздействия по- глощенной дозы		c_p , кДж/(кг·К)	Δt , °С, после воздействия поглощенной дозы	
		10 кГр	30 кГр		10 кГр	30 кГр
Полиакрилонитрил	1,290	7,63	22,4	0,452	19,8	52,6
Полиамид (наилон 6)	1,491	6,57	19,4	0,482	18,8	50,1
Поливинилхлорид	0,946	10,4	30,3	0,3592	16,4	66,3
Поликарбонат	1,202	8,23	24,0	0,3492	25,4	63,9
Полиметилметакри- лат	1,369	7,22	21,2	0,452	19,1	51,8
Полипропилен	2,094	4,76	12,0	0,129	16,9	41,7
Полистирол	1,214	8,11	23,6	0,3751	23,9	62,3
Полиэтилен аморфный	2,194	4,53	13,5	0,540	16,4	43,5
Полиэтилен кристал- лический	1,549	6,42	18,9	0,536	17,0	40,8
Вода, жидкость	4,179*	2,35*	7,17*			
Вода, лед	1,955**	5,06**	14,9**	0,691	13,5	36,6

* При 21 °С.

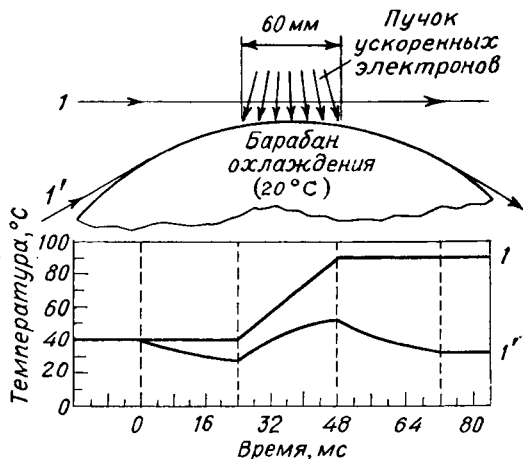
** При —21 °С.

Рис. 1.11. Температурный профиль радиационной обработки на ускорителе типа РРЗ-2 пучком электронов (280 мА/м) полиэтилентерефталатной пленки толщиной 12 мкм с охлаждением на барабане (1') и без охлаждения в свободном состоянии (1) при скорости перемещения пленки 150 м/мин; поглощенная доза 80 кГр (по данным У. Фрутайга и С. Нейбло)

учитывать и существуют специальные методические приемы, которые нивелируют влияние таких термических эффектов. Например, учет термических эффектов при изучении радиационной полимеризации см. в разделе 2.2.3 и 2.3.

Каков бы ни был источник тепловой энергии в облучаемом объекте (энергия поглощенного ионизирующего излучения, дополнительная энергия в результате термических эффектов происходящих химических превращений и др.), его конечная температура зависит от удельной теплоемкости. В табл. 1.5 приведены значения c_p и Δt для некоторых полимеров и воды (объектов радиационного воздействия) после их обработки пучком ускоренных электронов практически в адиабатических условиях, так как поглощенные дозы 10 и 30 кГр получены объектом в столь короткое время, что теплообмен с окружающей средой несуществен. При радиационной обработке на радионуклидных источниках, т. е. при гораздо меньшей мощности поглощенной дозы и, таким образом, при наборе тех же поглощенных доз за более продолжительное время в отсутствие термостатирования (теплосъема) повышение температуры из-за рассеивания теплоты гораздо меньше.

Следует заметить, что в дисперсных или армированных системах (латекс, наполненные полимеры, композиты и т. п.) наблюдается большое различие в повышении температуры для отдельных компонентов. Иногда это может иметь и свои специфические следствия. Например, при радиационной вулканизации латекса натурального каучука, обрабатываемого на ускорителе электронов высокой мощности при исходной температуре 25°C поглощенной дозой 100 кГр, водная фаза нагревается до 49°C, а углеводородная — до 73°C. В данном случае необходимо принимать во внимание вероятность летучести вводимых сенсибилизирующих или модифицирующих агентов, распределенных преимущественно в углеводородной фазе. Подобный эффект наблюдается и при формировании покрытий на подложке, особенно металлической, где добавляется влияние вторичного δ -излучения, когда пучок электронов достигает подложки.



Тепловыделение при радиационной обработке обычно приводит к ускорению целевых превращений и поэтому допускается, необходимо лишь контролировать предел нагревания, который может нарушать стандартный технологический режим. Например, используют теплосъем за счет паров жидкого азота. Или, как в примере на рис. 1.11, теплосъем рулонированной полиэтилентерефталатной пленки, подвергаемой радиационной обработке на низкоэнергетичном ускорителе типа EPZ-2 с расширенной до 6 см зоной пучка электронов (см. рис. 1.6), эффективно проводится на металлическом барабане при комнатной температуре и высокой скорости транспортера.

1.6. РАСЧЕТ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ВЫХОДОВ

В радиационной химии за *радиационно-химический выход* G принимают число молекул, участвующих в реакции, на 100 эВ поглощенной энергии:

$$1 \text{ молекула/100 эВ} = 0,10364 \text{ мкмоль/Дж.}$$

Для образования пары ионов в газах требуется энергия 32,5 эВ (в воздухе 33,85 эВ). Следовательно, энергия излучения в 100 эВ достаточна для ионизации трех молекул. Поэтому для многих простых (нецепных) процессов $G \approx 3$. Для цепных процессов, в частности полимеризации, значения G высоки и обычно находятся в пределах 10^2 — 10^6 . Для радиационных процессов превращения макромолекул (сшивания, деструкции) $G = 1 \div 10^2$.

Сопоставим G с *квантовым выходом* ϕ , используемым для количественной оценки фотохимических процессов и равным отношению числа молекул, участвующих в реакции к числу поглощенных фотонов.

Для описания радиационно-химических процессов, протекающих в газах, ранее пользовались понятием *ионного выхода* I , аналогичного квантовому:

$$I = M' / N,$$

где M' — число молекул, участвующих в реакции; N — число образовавшихся пар ионов.

При $N = 1$ можно использовать выражение

$$I = M' / 32,5,$$

где 32,5 эВ — энергия образования одной пары ионов в газах.

Соотношение между G и I :

$$G = I \cdot 100 / 32,5 \approx 3I.$$

В настоящее время для процессов, протекающих как в газобразных, так и в конденсированных системах, используют радиационно-химический выход G (молекул/100 эВ) как наиболее универсальный критерий результатов радиационно-хими-

ческих превращений и выражают его в общем виде следующей формулой:

$$G = CN_A \cdot 100/D,$$

где C — концентрация вещества в данном объеме среды; N_A — число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$), т. е. число молекул в 1 моль вещества; D — поглощенная доза излучения, эВ/л.

Формулы расчетов G для конкретных радиационно-химических процессов в полимерных системах будут приведены в соответствующих главах.

Глава 2

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Становление радиационной полимеризации как научного направления относится к 50-м годам нынешнего столетия. Как известно, для получения полимеров путем полимеризации в настоящее время пользуются главным образом «вещественным» инициированием, т. е. для осуществления полимеризации мономеров применяют инициаторы или катализаторы. Применение *термического* и *фотохимического* инициирования в известной мере ограничено: первого — неблагоприятными условиями для развития полимерных цепей при повышенных температурах вследствие протекающих при этом вторичных процессов, что приводит к нерегулярно построенным, разветвленным и даже сшитым полимерам, второго — невысокой эффективностью и зависимостью от оптических свойств среды.

Достоинства и недостатки радиационной полимеризации. Ниже перечислены *преимущества* радиационно-химического метода инициирования.

1. Возможность полимеризовать мономеры, полимеризующиеся с большим трудом обычными методами. К таким мономерам, в частности, относятся некоторые фторсодержащие соединения, образующие ценные в практическом отношении термостойкие и химически стойкие полимеры, мономеры с симметрично замещенной двойной связью, аллиловые мономеры. Для ряда из них радиационное инициирование оказалось единственно возможным для проведения полимеризации.

2. Легкость и эффективность осуществления полимеризации в твердой фазе, а также полимеризации канальных и слоевых соединений включения. Проникающая радиация, особенно γ -излучение, обеспечивает равномерное инициирование по всему объему твердого мономера.

3. Получение полимеров исключительно высокой степени чистоты, не содержащих остатков инициаторов, катализаторов

и других вспомогательных соединений, неизбежно присутствующих в полимере при проведении полимеризации обычными приемами и существенно ухудшающих его эксплуатационные свойства. Это имеет особо важное значение для полимеров, используемых в радиоэлектронике и медицине. Для повышения качества полимеров, получаемых обычными методами полимеризации, их подвергают очистке от примесей, а это усложняет технологию синтеза полимеров и удорожает их производство. При радиационном иницировании полимер получается чистым, так как в этом случае иницирование полимерной цепи осуществляется фрагментом молекулы мономера той же химической природы.

4. Радиационное иницирование отличается исключительной универсальностью в отношении выбора температурного интервала полимеризации. Процесс можно проводить с высокими или удовлетворительными скоростями при обычных или низких температурах в тех случаях, когда применение инициаторов или катализаторов требует более высоких температур. Таким образом создаются благоприятные условия для роста полимерных цепей и образования минимально разветвленных макромолекул и, следовательно, улучшения свойств полимерных материалов.

5. Радиационная полимеризация отличается от обычной более надежным контролем реакции. При вещественном иницировании по мере расхода инициатора (катализатора) скорость полимеризации снижается, а в случае экзотермического хода процесса с подъемом температуры ускоряется диссоциация инициатора, что ведет к неравномерности процесса. В то же время при облучении аналогичный рост температуры почти не сказывается на концентрации иницирующих полимеризацию радикалов или ионов, поскольку она определяется в основном мощностью поглощенной дозы (интенсивностью излучения). Варьируя мощность поглощенной дозы излучения, можно полимеризовать системы, содержащие значительные количества ингибирующих добавок, перекрывая их действие. Можно существенно увеличивать эффективность иницирования и таким образом поднимать производительность. Следовательно, при радиационно-химическом иницировании достигается более тонкое регулирование процесса полимеризации в течение любого необходимого периода, что затруднительно при вещественном иницировании.

6. Возможность осуществления полимеризации «на месте» с целью получения полимерных деталей в трудно доступных конструкциях («впечатывающиеся» прокладки, неразъемные детали и т. п.).

7. Высокие скорости процессов и экономия производственных площадей (при условии местной защиты) по сравнению с традиционным процессом полимеризации. Например, при получе-

нии рулонного светопропускающего стеклопластика на основе сополимера метилметакрилата (ММА) со стиролом достигается экономия площади примерно на порядок и значительное повышение скорости процесса.

Среди *недостатков* радиационно-химического метода инициирования необходимо назвать следующие.

1. Трудности аппаратного оформления, в первую очередь связанные с жесткими требованиями техники безопасности в процессах с применением ионизирующих излучений, а также с необходимостью создания равномерного поля мощности дозы излучения в реакционной зоне при максимально выгодном использовании излучателя.

2. Возможность протекания вторичных процессов при действии ионизирующих излучений — сшивания или деструкции образующихся полимеров и радиолiza мономеров.

Следует отметить, что эти недостатки принципиально устранимы: первый — нахождением соответствующих инженерных решений и автоматизацией производства, в ряде случаев, например, проведением процесса по непрерывной схеме с выводом образующегося полимера из зоны облучения, второй — подбором оптимальных условий полимеризации. Впрочем, этот последний недостаток в отдельных случаях может проявляться и как преимущество радиационной полимеризации, когда в одном процессе можно сочетать и получение цепных полимеров и их сшивание.

Отметим, что радиационное иницирование неприменимо к процессам поликонденсации, хотя в некоторых случаях отмечено интенсифицирующее влияние ионизирующих излучений за счет побочных процессов. Например, при радиационном отверждении мочевиноформальдегидных композиций с добавками галогеналкилов вследствие радиолiza последних образуется хлороводород, каталитически ускоряющий реакции поликонденсации.

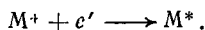
Типы активных центров. Полимеризация под воздействием ионизирующих излучений может осуществляться как по радикальному, так и по ионному механизму (катионному или анионному). Определяющим фактором здесь является природа конца растущий цепи.

При ионизации мономера, главным образом за счет эффекта Комптона, образовавшийся электрон способен осуществить многочисленные вторичные акты ионизации:



Растеряв свою энергию за счет таких вторичных актов и тем самым вызвав образование множества ионов и электронов с высокой энергией, этот первичный электрон e^- превращается в «тепловой» e' , т. е. приходит в тепловое равновесие со средой. Такой тепловой электрон может быть захвачен ионами, образо-

вавшимися из мономеров M^+ , с превращением их в активированные молекулы:



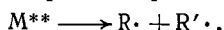
Активированная молекула мономера M^* — молекула в возбужденном состоянии с запасом энергии 8—15 эВ, превышающим прочность ковалентных связей в органических молекулах (~ 3 эВ), распадается далее с образованием радикалов, среди которых есть и способные инициировать полимеризацию:



Аналогичная активированная форма мономера M^{**} может возникнуть и непосредственно из мономера M , если энергия излучения недостаточна для достижения уровня ионизации:

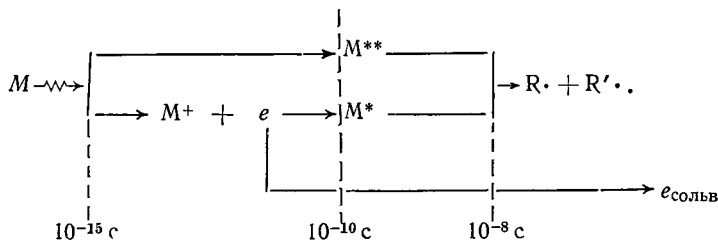


M^{**} далее также подвергается радикальному распаду:



Вероятность образования M^* и M^{**} примерно одинакова.

Продолжительность «жизни» образовавшихся частиц различна. Наиболее велика (до микросекунд) она у реакционно-способного сольватированного (за счет взаимодействия с водой или спиртами) электрона. Обычно считают, что ионы — это короткоживущие частицы.

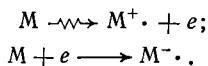


Заметим, что возможна и гораздо большая продолжительность жизни ионов (10^{-3} — 10^{-4} с), возникающих в процессе радиационной полимеризации.

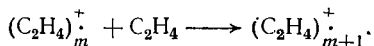
До некоторого времени считали, что радиационная полимеризация может проходить только по радикальному механизму. Действительно, скорость генерирования ионов ионизирующим излучением примерно в 10—100 раз ниже скорости образования радикалов. Наоборот, константы рекомбинации ионов (иона и противоиона) примерно в 100 раз больше, чем у свободных радикалов. Поэтому стационарная концентрация ионов примерно в 100 раз ниже концентрации свободных радикалов. Следовательно, радиационная полимеризация протекает главным образом по радикальному механизму. Однако английскими и советскими исследователями была принципиально пока-

зана возможность осуществления ионной радиационной полимеризации.

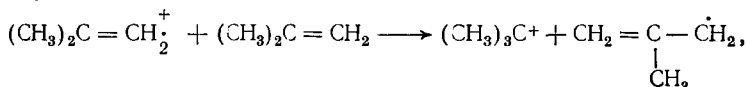
В настоящее время достаточно распространены представления об образовании в первичных актах радиолиза мономеров с ненасыщенными связями (а их основная масса) ион-радикалов:



Их роль в иницировании будет рассмотрена ниже в разделах катионной и анионной полимеризации. Для обнаружения ион-радикалов применяют методы масс-спектрометрии, электронной спектроскопии и ЭПР в сочетании с оптическим отбеливанием. Например, этилен, по масс-спектрометрическим данным, в результате первичной ион-молекулярной реакции образует димерную частицу $C_4H_8^{+\cdot}$, которая, реагируя с мономерным этиленом, дает растущие цепочки до C_{14} с ион-радикальным активным центром:



В зависимости от строения молекулы мономера, например изобутилена, возникшие в результате радиолиза катион-радикалы могут испытывать дальнейшие превращения, приводящие к активному карбокатиону и неактивному радикалу:



что ведет к иницированию практически исключительно по катионному механизму.

Следует подчеркнуть, что ионы, радикалы и ион-радикалы (M^+ , M^- , $M^{+\cdot}$, $M^{-\cdot}$, $R\cdot$ и $R'^{\cdot}$), промежуточные и конечные продукты радиолиза, способные иницировать процесс полимеризации, по составу и строению весьма разнообразны. Пример масс-спектра этилена, снятого в вакууме, приведен в табл. 2.1. Масс-спектрометрические данные продуктов радиолиза показывают, что среди образующихся ионов могут встретиться частицы, имеющие в результате ион-молекулярных реакций большие молекулярные массы, чем подвергаемые облучению вещества. К таким ионам относятся в основном ионы, требующие для своего рождения наименьших энергетических затрат. В этом проявляется весьма существенная специфичность радиационно-химических процессов в отличие от фотохимических, где поглощение световой энергии является избирательным. При радиационно-химическом акте количество поглощенной энергии в общем пропорционально числу электронов в единице объема независимо от природы вещества, заполняющего этот объем. Если объектом облучения является мономер, то масс-спектры

Т а б л и ц а 2.1

Масс-спектр этилена (в вакууме при остаточном давлении, 26,6 Па)

<i>m/e</i>	Вероятная частица	Относитель- ная интенсив- ность*	<i>m/e</i>	Вероятная частица	Относитель- ная интенсив- ность*
12	C	<1	52	C ₄ H ₄	62
13	CH	<1	53	C ₄ H ₅	1080
14	CH ₂	<1	54	C ₄ H ₆	88
25	C ₂ H	<1	55	C ₄ H ₇	700
26	C ₂ H ₂	24	56	C ₄ H ₈	2140
27	C ₂ H ₃	69	57	C ₄ H ₉	1940
28	C ₂ H ₄	100	58	C ₄ H ₁₀	<1
29	C ₂ H ₅	233	67	C ₅ H ₇	1000
39	C ₃ H ₃	1840	69	C ₅ H ₉	21 200
40	C ₃ H ₄	29	83	C ₆ H ₁₁	1190
41	C ₃ H ₅	1760	97	C ₇ H ₃	370
			105	C ₈ H ₉	49

* Интенсивность C₂H₄⁺ принята за 100.

могут отражать не только продукты фрагментации (см. табл. 2.1), но и частицы с большей молекулярной массой, возникшие в результате ион-молекулярных реакций.

Способы проведения радиационной полимеризации. Радиационную полимеризацию можно проводить в массе (блочный способ), в растворе, в эмульсии (суспензии), в газовой фазе, в твердой фазе, в стеклообразном состоянии, т. е. так же, как и при других методах иницирования (вещественном, термическом, фотохимическом и др.).

Основные методы исследования кинетики радиационной полимеризации. *Гравиметрия* — это метод, основанный на определении массы образовавшегося полимера и расчете скорости процесса.

Дилатометрия — метод, основанный на определении изменения объема реакционной смеси при полимеризации, которое обусловлено различием в плотности мономера и образующегося полимера. Обычно в условиях строгого термостатирования определяют, по возможности точно, уменьшение объема.

Калориметрия — современный инструментальный метод, основанный на регистрации тепловых эффектов (тепловыделения) в ходе полимеризации. Позволяет непрерывно следить за ходом процесса во времени и в переменном температурном поле, а также регистрировать и другие явления (например, фазовые переходы), происходящие в реакционной системе. Применяется как для изучения процесса в поле ионизирующего излучения, так и для исследования пост-полимеризации.

Кроме указанных методов для исследования радиационной полимеризации применяют импульсный радиолит, ЭПР- и ЯМР-спектроскопию, масс-спектрометрию, оптические, хрома-

тографические и люминесцентные методы. Конкретные примеры их применения приведены в различных разделах настоящей главы.

2.1. ЖИДКОФАЗНАЯ И ГАЗОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Сосредоточим наше внимание на полимеризации в жидкой фазе (в массе, растворе, эмульсии) и в газовой фазе и рассмотрим специфические особенности ее радиационно-химического инициирования.

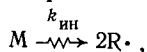
2.1.1. Кинетика и механизм радиационной полимеризации

Разнообразие типов активных центров, генерируемых в облученном мономере, в принципе допускает возможность инициирования полимеризации по различным механизмам. В каждом реальном случае на первый план выступают природа мономера, обуславливающая образование такого типа активного центра, который обеспечивает эффективное инициирование, и условия проведения полимеризации, в первую очередь температура и среда (растворители). Поэтому обычно преобладает процесс полимеризации по какому-либо определенному механизму. Так как в ходе вторичных радиационно-химических превращений из частиц, обладающих большим временем жизни, образуются радикалы, то радикальный механизм и проще всего реализовать при радиационном инициировании.

2.1.1.1. Радикальное инициирование

Рассмотрим упрощенную кинетическую схему радикального радиационно-химического процесса полимеризации, основываясь на теории радикальной полимеризации. При радиационном инициировании роль инициатора выполняет излучение. Интенсивность излучения, т. е. его мощность, а еще точнее мощность поглощенной дозы $\dot{D}$, представляет собой эквивалент концентрации инициатора.

Итак, рассмотрим зависимость общей скорости полимеризации v от мощности дозы. На стадии инициирования при действии излучений на мономер (рассматриваем случай полимеризации в отсутствие растворителя и других примесей) из него возникают радикальные центры инициирования $R\cdot$. По аналогии с «вещественным» инициированием



тогда скорость инициирования $v_{ин}$ равна:

$$v_{ин} = k_{ин} \dot{D}, \quad (2.1)$$

где $k_{ин}$ — константа скорости элементарной реакции инициирования.

Учитывая, что радиационно-химический выход радикалов из мономеров G_R^M выражается уравнением

$$G_R^M = [M] N_A \cdot 100 / \dot{D} t,$$

где $[M]$ — концентрация мономера,

$k_{ин}$ можно представить в виде:

$$k_{ин} = G_R^M / (100 N_A).$$

Подставляя это значение $k_{ин}$ в уравнение (2.1), получаем:

$$v_{ин} = G_R^M \dot{D} [M].$$

Заметим, что с повышением конверсии, когда в системе накапливаются образующиеся при радиационной полимеризации макромолекулы, последние при радиоллизе в принципе тоже могут давать радикальные центры инициирования, характеризующиеся своим радиационно-химическим выходом $G_R^П$. Их влияние на инициирование отражено в уравнении:

$$v_{ин} = \dot{D} (G_R^M [M] + G_R^П [П]),$$

где $[П]$ — концентрация полимера.

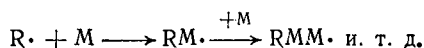
Однако в реальных условиях значением $[П]$ обычно пренебрегают вследствие его малости на начальных стадиях процесса.

Скорость развития цепи, т. е. скорость роста v_p равна:

$$v_p = k_p [R' \cdot] [M], \quad (2.2)$$

где $[R' \cdot]$ — концентрация макрорадикалов.

Если на стадии инициирования мы имеем дело с мономерными радикалами $R \cdot$, то при росте цепи



образуются растущие макрорадикалы $R' \cdot$. Отношение $[R' \cdot] / [R \cdot] = f$ представляет собой эффективность инициирования.

Скорость обрыва v_o при диспропорционировании описывается следующим уравнением:

$$v_o = k_o [R' \cdot]^2, \quad (2.3a)$$

а при рекомбинации:

$$v_o = 2k_o [R' \cdot]^2. \quad (2.36)$$

Общая скорость реакции радикальной полимеризации v в условиях стационарности, когда $v_{ин} = v_o$, будет иметь вид:

$$v = v_p = k_p [R' \cdot] [M]. \quad (2.4)$$

С учетом уравнений (2.1) и (2.3), имеем:

$$k_{ин} \dot{D} = k_o [R' \cdot]^2, \text{ или } \frac{G_R^M}{100 N_A} \dot{D} = k_o [R' \cdot]^2,$$

$$[R' \cdot] = \sqrt{\frac{k_{ин} \dot{D}}{k_o}} \quad (2.5), \text{ или } [R' \cdot] = \sqrt{\frac{G_R^M \dot{D}}{100 N_A k_o}}. \quad (2.5a)$$

Подставляя (2.5) в (2.4), получаем:

$$v = k_p \sqrt{\frac{k_{ин}}{k_o}} \dot{D} [M] \quad (2.6), \text{ или } v = k_p \sqrt{\frac{G_R^M \dot{D}}{100 N_A k_o}} [M].$$

Заменяя $k_p \sqrt{k_{ин}/k_o} = K$ (где K — константа общей скорости полимеризации), получаем:

$$v = K \dot{D}^{0,5} [M]. \quad (2.7)$$

Переходя к инициированию, связанному с радиоллизом мономера, имеем:

$$-\frac{d[M]}{d\tau} \approx \frac{k_p}{k_o^{0,5}} (G_R^M \dot{D})^{0,5} [M]^{3/2}. \quad (2.8)$$

В свою очередь G_R^M можно рассчитать из кинетических параметров полимеризации мономера M . Исходя из уравнения (2.8), получаем:

$$G_R^M = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \frac{k_o}{k_p^2} \frac{v_p^2}{[M]^2} \frac{100}{\dot{D}}.$$

Нахождение констант элементарных реакций радиационной полимеризации осуществляется так же, как и при вещественном радикальном иницировании. Обычно $k_p \approx 10^2 \div 10^4$, а $k_o \approx 10^6 \div 10^8$ л/(моль·с), т. е. как и при других методах иницирования.

Наметим некоторые пути расчета указанных констант с учетом замены концентраций инициатора вещественной полимеризации на $\dot{D}$ — мощность поглощенной дозы.

При полимеризации в растворе и обрыве путем диспропорционирования обратная степень полимеризации выражается следующим уравнением:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_o v_p}{k_p^2 [M]^2} + c_m + c_s \frac{[S]}{[M]}, \quad (2.9)$$

где $\bar{P}_n$ — среднечисленная степень полимеризации; c_m — константа передачи цепи на мономер, $c_m = k_{ПМ}/k_p$; $k_{ПМ}$ — константа скорости взаимодействия растущего полимерного радикала с мономером; c_s — константа передачи цепи на растворитель, $c_s = k_{ПС}/k_p$; $k_{ПС}$ — константа скорости взаимодействия растущего полимерного радикала с растворителем.

В случае обрыва цепи путем рекомбинации первый член уравнения (2.9) умножают на коэффициент 0,5.

В системе координат $1/\bar{P}_n - v_p/[M]^2$ по наклону прямой находят k_o/k_p^2 , а в опытах при полимеризации в массе по отрезку, отсекаемому на начальной ординате определяют c_m . При полимеризации в массе для определения c_m обычно поступают проще и строят график в координатах $1/\bar{P}_n - v$; значение c_m находят по отрезку, отсекаемому экстраполированной экспериментальной прямой на ординате. Так как $v_p \sim \dot{D}^{0.5}$, c_m можно определить из построения зависимости $1/\bar{P}_n - \sqrt{\dot{D}}$.

Константу c_s находят в системе координат

$$\left(\frac{1}{\bar{P}_n} - \frac{k_o v_p}{k_p^2 [M]^2} \right) - \frac{[S]}{[M]}.$$

В условиях стационарности

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{(k_o^2 k_{ин} f \dot{D})^{0.5}}{k_p [M]} + c_m,$$

где f — эффективность иницирования.

f можно определить из соотношения:

$$f = M_T/M_э,$$

где $M_э$ — экспериментальная молекулярная масса ($\bar{M}_n$); M_T — теоретическая молекулярная масса.

$$M_T = [M] m x / (\dot{D} \tau),$$

где m — молекулярная масса мономера; x — конверсия; τ — время.

$k_{ин}$ определяют непосредственно из $v_{ин}$:

$$v_{ин} = 2k_{ин} f \dot{D}.$$

Константы k_p и k_o находят из соотношений k_o/k_p^2 и k_p/k_o , определяемых в нестационарных условиях импульсным методом. Иначе, комбинируют k_p/k_o и $k_p/k_o^{0.5}$. Последнее соотношение находят из уравнения:

$$v = k_p \sqrt{v_{ин}/k_o} [M]. \quad (2.10)$$

$v_{ин}$ определяют методом ингибирования полимеризации добавками эффективных радикальных ингибиторов. В этом случае

$$v_{ин} = \frac{[X]_0}{\tau_{инд}},$$

где $[X]_0$ — начальная концентрация ингибитора; $\tau_{инд}$ — время индукционного периода ингибированной полимеризации.

При проведении полимеризации в условиях повышенных температур ($\sim 100^\circ\text{C}$), когда начинает сказываться дополнительное влияние термоиницирования,

$$v_{ин}(\gamma) = v_{ин}(\text{общ}) - v_{ин}(\text{терм}),$$

где $v_{ин}(\text{общ}) = v_p^2 / (k_p^2 [M]^2 / k_o)$; $v_{ин}(\text{терм}) = 2k_{ин} [M]^2$.

Для стирола $k_{ин} = 1,885 \cdot 10^6 e^{-13900/T}$.

Укажем еще одну возможность определения $k_p/k_o^{0.5}$ при низких значениях мощности дозы и рекомбинационном обрыве. Используя уравнения (2.10) и (2.11)

$$\bar{P}_{n_0} = 2k_p [M] / \sqrt{k_o v_{ин}}, \quad (2.11)$$

где $\bar{P}_{n_0}$ — среднечисленная степень полимеризации в отсутствие процессов передачи цепи, приходят к выражению:

$$\sqrt{\bar{P}_n} = k_p \sqrt{2/k_o} v [M].$$

Отсюда по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\sqrt{\bar{P}_n} - \sqrt{1/v}$ находят $k_p/k_o^{0.5}$. В этом случае $v_{ин}$ определяют из уравнения (2.10) или (2.11).

Примеры констант элементарных реакций радиационной полимеризации по радикальному механизму приведены в табл. 2.2.

2.1.1.2. Ионное инициирование

Как известно, для процессов ионной полимеризации не существует общего уравнения скорости, но если ограничиться рассмотрением случая, довольно типичного для ионных процессов, когда реакции кинетического обрыва отсутствуют и иницирование является быстрым, то скорость полимеризации можно выразить в виде:

$$v = k \dot{D}^n [M], \quad \text{где } n = 1,$$

т. е. в ионной полимеризации часто наблюдается первый порядок по мощности поглощенной дозы.

Однако фактически нередко имеют место отклонения от указанной закономерности, что обычно связано с чистотой мономера. Чем чище мономер, тем больше значение n приближается к 0,5, даже для процессов, безусловно протекающих по ионному механизму. Это на первый взгляд неожиданное обстоятельство объясняется спецификой радиационного инициирования. Как уже было отмечено, при действии радиации иницирующими частицами являются ионы мономера (M^+ или M^-) без противоионов. Наряду с образованием при радиоллизе свободных ионов, протекают вторичные процессы захвата теплового электрона молекулами мономера или растворителя, что приводит к свободному сольватированному аниону. Поскольку содержание ионов разного знака одинаково, их нейтрализация выражается бимолекулярным обрывом и приводит к $n=0,5$. Тогда $R_1^+ + R_2^- \rightarrow \Pi$;

$$v_p = k_p \sqrt{v_{ин}/k_o} [M].$$

Возможно и опережение этого акта, если в системе будут присутствовать электронейтральные примеси, например вода. Тогда обрыв на такой примеси будет представлять собой мономолекулярную реакцию и экспонента n окажется равной едини-

Таблица 2.2

Константы элементарных реакций полимеризации при радиационном и вещественном иницировании

Мономер	Условия полимеризации			k_p , л/(моль·с)	k_o , л/(моль·с)
	Иницирование	Темпе- ратура, °C	Растворитель		
По радикальному механизму					
Стирол	$\gamma^{60}\text{Co}$	20	В массе	39	—
	УФ (вращ. сектор)	25	»	39,5	$5,96 \cdot 10^6$
Метилмет- акрилат	$\gamma^{60}\text{Co}$	30	»	286	$2,4 \cdot 10^7$
	УФ (вращ. сектор)	30	»	248	$2,27 \cdot 10^7$
По ионному механизму					
Стирол	$\gamma^{60}\text{Co}$	15	В массе	$3,5 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^{11}$
	Na^+	25	ТГФ	80	—
	H_2SO_4	25	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	7,7—17	—
	SnCl_4	30	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	0,41	—
α -Метилстирол	$\gamma^{60}\text{Co}$	30	В массе	$3 \cdot 10^6$	$8,4 \cdot 10^9$
	$\gamma^{60}\text{Co}$	0	«	$4 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^{11}$
	Na^+	25	ТГФ	2,5	—
	$\gamma^{60}\text{Co}$	0	В массе	$1,5 \cdot 10^8$	$9,3 \cdot 10^{11}$
Изобутилен	$\gamma^{60}\text{Co}$	10	»	$4 \cdot 10^7$	—
Нитроэтилен	$\gamma^{60}\text{Co}$	—78	»	$6 \cdot 10^8$	$9,7 \cdot 10^9$
Циклопента- диен	$\gamma^{60}\text{Co}$	30	»	$9,4 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^{11}$
Винилэтило- вый эфир	$\gamma^{60}\text{Co}$	0	»	$(1,42 \pm 0,2) \cdot 10^4$	—
Винилизопро- пиловый эфир	$\gamma^{60}\text{Co}$	0	»	$39 \cdot 10^4$	—
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSbCl}_6$	0	CH_2Cl_2	$16 \cdot 10^2$	—
Винилизобу- гиловый эфир	$\gamma^{60}\text{Co}$	0	В массе	$3,8 \cdot 10^4$	—
Винил-трет- бутиловый эфир	I_2	30	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	6,5	—
	$\gamma^{60}\text{Co}$	0	В массе	$5,0 \cdot 10^4$	—

це. Это уравнение позволяет вычислить константу скорости роста k_p для свободноионного процесса радиационной полимеризации. Определяют $v_{\text{ин}}$ и k_o , например, путем измерения электрической проводимости мономера в радиационном поле.

Таким образом, порядок ионной радиационной полимеризации по мощности поглощенной дозы может меняться в зависимости от механизма обрыва от 0,5 до 1,0, при этом он является показателем чистоты реакционной системы. Отсюда следует вывод, важный для рекомендаций по использованию ускорителей электронов как источников излучений с высокой мощностью дозы, о том, что при проведении процессов ионной полимеризации влияние примесей снижается с ростом мощно-

сти поглощенной дозы. Поэтому появляется возможность реализации ионного механизма полимеризации при высоких мощностях доз на ускорителях электронов для мономеров, не полностью осушенных и очищенных.

Необходимо обратить внимание на то, что в условиях радиационной полимеризации при ионном механизме k_p и k_o (k_o в меньшей степени) на несколько порядков выше, чем при радикальном механизме. И в то же время из табл. 2.2 видно, что k_p для радиационного инициирования несравненно выше, чем при инициировании ионными парами катализаторов. Так, при полимеризации винилизопропилового эфира в массе при 0°C и радиационном инициировании $k_p = 3,9 \cdot 10^5$ л/(моль·с). Однако повышение степени чистоты мономера (что особенно важно в условиях ионной полимеризации) при всех прочих равных условиях изменяет k_p до $9,0 \cdot 10^5$ л/(моль·с). Поэтому, так как k_p при радиационной ионной полимеризации существенно зависит от чистоты мономера, тщательная очистка его и реакционной системы от примесей необходима, чтобы процесс протекал с очень высокой скоростью. Вместе с тем это приводит к некоторой «нестандартности» определяемых значений k_p .

При ионной полимеризации в массе степень полимеризации описывается уравнением:

$$\bar{P} = k_p / c_M,$$

а при полимеризации в растворе:

$$\bar{P} = k_p / (c_M + c_S [S] / [M]) \quad \text{или} \quad 1/\bar{P} = c_M / k_p + c_S [S] / k_p [M].$$

Последнее выражение легко представляют графически в координатах $1/\bar{P}$ — $[S]/[M]$ и по углу наклона прямой вычисляют отношение константы передачи цепи на растворитель к константе роста c_S/k_p , а по отрезку ординаты, отсекаемому прямой, — отношение константы передачи цепи на мономер к константе роста c_M/k_p .

Ниже приведены значения c_S/k_p при радиационной полимеризации α -метилстирола при 0°C в различных растворителях:

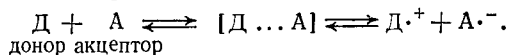
Гексан	$4,7 \cdot 10^{-3}$	Бензол	$1,6 \cdot 10^{-3}$
2,2-Диметилбутан	$2,1 \cdot 10^{-3}$	Толуол	$3,2 \cdot 10^{-3}$
2,3-Диметилбутан	$3,1 \cdot 10^{-3}$	м-Ксилол	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Неопентан	$2,1 \cdot 10^{-3}$		

Эти данные свидетельствуют об увеличении эффективности переноса гидрид-иона в ряду: первичный < вторичный < третичный водород для алифатических углеводородов и аналогии с электрофильным замещением бензольного кольца для ароматических углеводородов — скорость передачи цепи на ароматический растворитель возрастает в ряду: бензол < толуол < м-ксилол.

2.1.1.3. Ион-радикальное иницирование

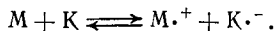
Суть этого иницирования заключается в превращении мономера в иницирующие частицы — катион-радикал $M^{\bullet+}$ или анион-радикал $M^{\bullet-}$ в результате переноса электрона (переноса заряда) в первом случае от мономера, а во втором — к мономеру.

Простейший случай одноэлектронного переноса — это образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) и его диссоциация:



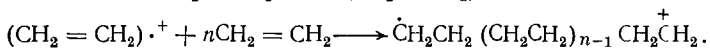
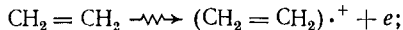
Роль КПЗ в радиационной полимеризации будет рассмотрена в разделе 2.1.8.

В случае вещественного иницирования образование катион-радикала из мономера происходит при переносе электрона от электронодонорного (нуклеофильного) мономера к катализатору — молекуле электроноакцепторного типа К:



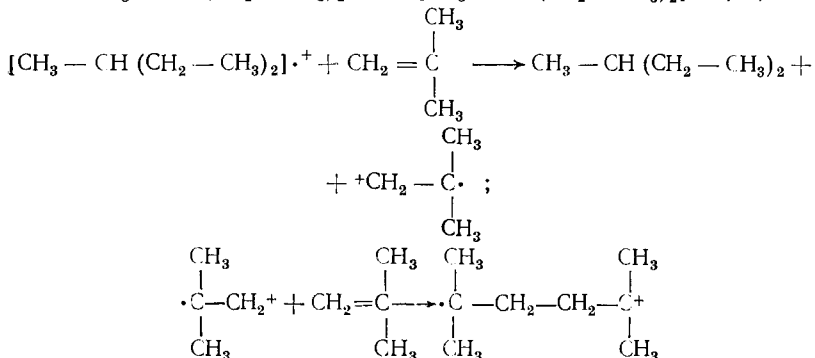
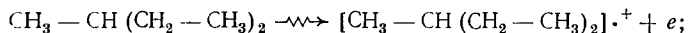
Электронодонорные мономеры характеризуются наличием гетероатомов с неподеленными электронными парами (O, N) или нуклеофильных заместителей.

При радиационном воздействии катион-радикал может возникнуть из мономера или растворителя. В первом случае в качестве примера отметим радиационную (γ -излучение) полимеризацию этилена:



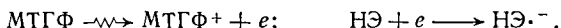
Такая реакция протекает при низкой температуре (в жидком азоте, $-196^\circ C$) и облучении мономера, адсорбированного на силикагеле. Рост цепи идет преимущественно по катионному концу.

При полимеризации изобутилена в растворе 3-метилпентана при $-196^\circ C$

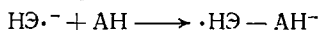


рост цепи идет также с катионного конца, а радикальный конец не развивается. Электроны, продукты ионизации растворителя, захватываются и стабилизируются.

Как пример радиационной полимеризации, инициированной центрами анион-радикальной природы, отметим полимеризацию (γ -излучение) нитроэтилена (НЭ) в растворе 2-метилтетрагидрофурана (МТГФ):



Этот процесс также проведен при температуре жидкого азота. Как видно из схемы, электроны, освобождающиеся при ионизации растворителя — источника электронов, — ведут к анион-радикальным частицам мономера, инициирующим полимеризацию с анионного конца. Доказательством этому служит установленное масс-спектрометрически наличие анион-радикала, вовлечение в сополимеризацию акрилонитрила — АН (полимеризующегося анионно при низких температурах)



и ингибирующее влияние добавок.

2.1.2. Расчет радиационно-химических выходов процесса полимеризации

Помимо определения выхода полимера (в %), как это делается и при обычной полимеризации, в случае радиационной полимеризации так же, как и в других радиационно-химических процессах, используется *радиационно-химический выход* G_{Π} , позволяющий судить о радиационной эффективности процесса. Для радиационной полимеризации обычно рассчитывают G как число молекул мономера, превратившихся в полимер, на 100 эВ поглощенной энергии:

$$G_{\Pi} = \frac{Q \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 100}{q D m \cdot 6,24 \cdot 10^{15} \cdot 10^3} = 9,65 \cdot 10^6 \frac{Q}{q D m}, \quad (2.12)$$

где Q — выход полимера, г; q — масса облученного мономера, г; D — поглощенная доза, кГр; m — молекулярная масса мономера; $6,24 \cdot 10^{15}$ — эквивалент 1 Гр в эВ/г; $6,02 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро (N_A).

Преобразуем уравнение (2.12) с учетом уравнений (2.7) и (2.11), принимая во внимание, что $Q/m = \bar{P}$, если пренебречь реакциями передачи цепи. Тогда зависимость G_{Π} от мощности дозы излучения $\dot{D}$ будет иметь вид:

$$G_{\Pi} = (v_p / \dot{D}) \cdot 100. \quad (2.13)$$

Подставляя значение v_p из уравнений (2.4) и (2.5а) в уравнение (2.13), получим:

$$G_{\Pi} = (v_p / \dot{D}) \cdot 100 = 10k_p \sqrt{G_R^M N_A / (\dot{D} k_0)} = k' / \dot{D}^{0,5} \quad \text{или} \quad G_{\Pi} = k' \dot{D}^{-0,5}.$$

Такая зависимость G_{Π} от мощности дозы показывает, что при полимеризации использование высоких мощностей доз, которые реализуются при облучении быстрыми электронами, значительно снижает эффективность процесса. Отсюда следует, что сопоставлять значения G_{Π} разных процессов необходимо при одинаковой мощности поглощенной дозы.

Отношение G_{Π} к G_R^M дает среднюю длину кинетической цепи $\bar{\nu}$:

$$\bar{\nu} = G_{\Pi}/G_R^M.$$

При обрыве путем диспропорционирования $\bar{\nu} = \bar{P}_n$, а при рекомбинационном обрыве $\bar{\nu} = \bar{P}_n/2$. Поэтому при диспропорционировании

$$\bar{M}_n = \bar{P}_n m = (G_{\Pi}/G_R^M) m = 10k_p m \sqrt{N_A/(\dot{D}G_R^M k_o)} = \bar{P}_n / \sqrt{G_R^M \dot{D}},$$

при рекомбинации:

$$\bar{M}_n = 2\bar{P}_n m = 2G_{\Pi}/G_R^M = 20k_p m \sqrt{N_A/(\dot{D}G_R^M k_o)} = 2\bar{P}_n / \sqrt{G_R^M \dot{D}}.$$

Из этого, в частности, можно определить G_R^M по данным среднечисленной молекулярной массы и G_{Π} при данном типе обрыва.

Порядок значений G_{Π} (молекул/100 эВ) для реальных процессов радиационной полимеризации отдельных мономеров весьма различен:

Диеновые углеводороды с сопряженными связями (в массе при 20 °C)	10—10 ³
Этилен (в газовой фазе под давлением 30 МПа)	10 ³ —10 ⁴
Тетрафторэтилен (в массе при 0 °C)	10 ⁵ —10 ⁶

Вместо радиационно-химического выхода полимера G_{Π} иногда пользуются выражением радиационно-химического расхода мономера $G_{(-M)}$, расчет которого аналогичен.

Для характеристики эффективности радиационного инициирования пользуются значением $G_{ин}$, рассчитываемым из данных скорости реакции инициирования $v_{ин}$. $G_{ин}$ выражается числом реакционных цепей, образующихся на 100 эВ поглощенной энергии. Приближенно (в отсутствие реакций передачи цепи):

$$G_{ин} = G_{\Pi} m / \bar{M}_n = G_{\Pi} / \bar{P}_n.$$

Более точно, принимая во внимание передачу цепи (недеградационную) на мономер s'_M и пренебрегая передачей цепи на растворитель, в условиях постоянства мощности дозы и концентрации добавок и примесей расчет $G_{ин}$ проводят следующим

образом. Строят зависимость $1/\bar{P}_n$ от $1/[M]$, имея в виду уравнение

$$1/\bar{P}_n = c_M/k_p + 1/(k_p [M] \tau),$$

где τ — время жизни кинетической цепи,

и определяют $k_p \tau$. Затем, используя это значение, находят $G_{ин}$ по формуле:

$$G_{ин} = G_{II}/(k_p \tau [M]).$$

Ниже приведены значения $G_{ин}$ и G_R^M , а также скорость полимеризации v для полимеризации в массе некоторых мономеров при комнатной температуре:

	$G_{ин}$	G_R^M	$v, \%/ч$
Стирол	0,4	0,7	0,2
Хлоропрен	1,7	—	2,1
Акрилонитрил	—	1,2—5,6	9,5
Метилметакрилат	3,5	11,5	11,0
Винилацетат	7,5	12,0	27,0
Акриламид	8,2*	1,8—2,0	—

* В водном растворе.

2.1.3. Влияние различных факторов на процесс радиационной полимеризации

Специфическими радиационно-химическими факторами в радиационной полимеризации являются поглощенная доза и мощность дозы.

Влияние температуры при радиационном иницировании имеет свои особенности. Температурные условия проведения радиационной полимеризации не только влияют на значения констант элементарных реакций, но, как это будет показано ниже (2.1.6), часто определяют механизм процесса. Помимо обычного (нормального) температурного хода для мономеров, имеющих возможность полимеризоваться по различным механизмам, наблюдается аномальное влияние температуры. Возможность параллельного осуществления при радиационной полимеризации радикального и ионного механизмов и их взаимных переходов представляет своеобразную и интересную особенность.

На радиационную полимеризацию влияет и давление, особенно в случае проведения процесса в газовой фазе. При больших значениях давления его влияние ощущается при полимеризации в растворе, в массе и даже в твердой фазе.

Влияние растворителя и некоторых добавок приводит к ингибированию или сенсibilизации процессов радиационной полимеризации.

Поглощенная доза. Увеличение поглощенной дозы (времени облучения) приводит к росту выхода полимера. При полимеризации

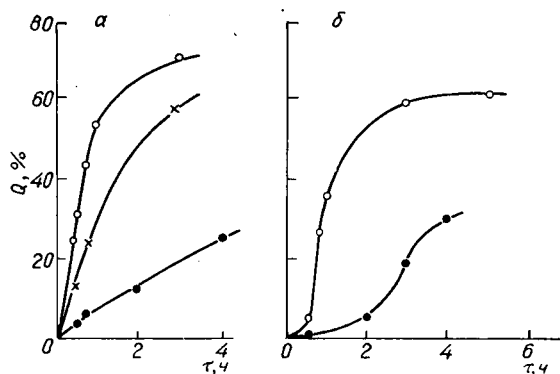


Рис. 2.1. Кинетические кривые жидкофазной полимеризации имида малеиновой кислоты (мальимида) при 100 °С после тщательного обезгаживания (а) и в присутствии кислорода воздуха (б) при мощности дозы 1,7 кГр/ч (О), 0,46 кГр/ч (Х) и 0,13 кГр/ч (●) (по данным Т. Кагийи)

зации в жидкой фазе имеют место случаи, когда процесс, вначале развиваясь быстро, затем замедляется (рис. 2.1, а) или происходит с самоускорением (рис. 2.2). Кинетические кривые жидкофазной полимеризации на рис. 2.1, б являются S-образными. Они характеризуют ускоряющиеся процессы, причем причины такой S-образности различны. В приведенном случае такой причиной является ингибирование процесса примесями (кислородом воздуха) и при тщательном дегазировании (рис. 2.1, а) S-образность исчезает. Обратим внимание на линейность кривых рис. 2.1, а, распространяющуюся до значительных конверсий.

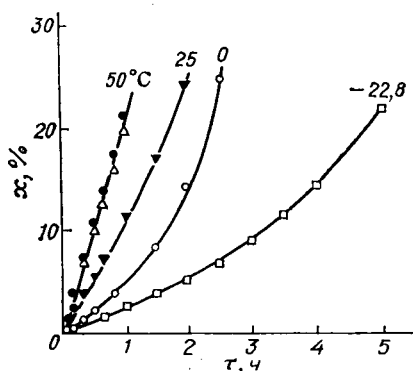
Пример, представленный на рис. 2.1, а, типичен для естественного хода полимеризации в массе или растворе, обусловленного постепенным расходом мономера. На начальной стадии процесса может наблюдаться линейная зависимость между выходом полимера и временем облучения (дозой), а после некоторого стационарного периода скорость реакции уменьшается.

Следующий случай касается автокаталитического течения полимеризации, т. е. возрастания скорости со временем облучения. Это имеет место, например, в случае оксида 1,2-циклогексена (см. рис. 2.2). Причинами такого кинетического хода являются: образование полимера в твердой фазе и радиоллиз образующегося полимера, приводящий к увеличению выхода радикалов. Такой же характер кинетической кривой отмечен для полимеризации акрилонитрила и трифторхлорэтилена.

Мощность поглощенной дозы излучения. Влияние мощности дозы на скорость полимеризации в общем виде выражается уравнением:

$$v = K\dot{D}^n [M],$$

Рис. 2.2. Кинетические кривые жидкофазной полимеризации оксида 1,2-циклогексена при различных температурах (по данным Д. Кордичи)



Экспоненту n находят путем графического построения этой зависимости в логарифмических координатах. Значение n обычно меняется в интервале 0,5—1,0.

Если $n=1$, то это связано с мономолекулярным обрывом макромолекулярной цепи и может указывать на протекание процесса по ионному механизму.

Для точного же определения механизма полимеризации необходимо учитывать ряд других факторов (см. раздел 2.1.6).

При бимолекулярном обрыве цепи, который чаще всего реализуется в случае радикального механизма, $n=0,5$. И здесь для полноценной характеристики механизма необходимо учитывать другие факторы.

Влияние мощности дозы в широком интервале от 0,05 Гр/с на гамма-установке ^{60}Co до 10^5 Гр/с на ускорителе электронов на скорость полимеризации виниловых и диеновых мономеров показано на рис. 2.3. В зависимости от наклона кривых на этом рисунке значение экспоненты n изменяется от 0,5 до 1,0. Так, бутadiен-1,3, для которого $n=1$, действительно полимеризуется по ионному (катионному) механизму. Это подтверждается микроструктурой образовавшегося при -10°C полимера (77% 1,4-транс-звеньев, 23% 1,2-звеньев, 0% 1,4-цис-звеньев). Метилметакрилат и бутилакрилат полимеризуются по радикальному механизму и имеют $n=0,5$. Для метил- и этилакрилата $n=1$, тогда как эти мономеры полимеризуются по радикальному механизму. Такое anomalно высокое значение n в этом случае связывают с наличием гель-эффекта (см. раздел 2.1.4).

Изучение поведения группы мономеров, способных полимеризоваться как по радикальному, так и по катионному механизму (стирол, α -метилстирол, винилизобутиловый эфир, изопрен, хлоропрен), показывает, что кривые зависимости v от $\dot{D}$ для них имеют изгиб. При низких значениях мощности дозы (до 1 Гр/с), когда n близко к 0,5, для этой группы мономеров характерен существенный вклад радикального механизма в общий механизм. Однако с ростом мощности дозы от 1 до 10^2 Гр/с эти кривые имеют изгиб, и при дальнейшем повышении мощности дозы n приближается к 1, а процесс полимеризации характеризуется существенным вкладом катионного механизма.

Отклонение от этой зависимости, когда n принимает значения между 0,5 и 1, наблюдается при образовании нерастворимого полимера в случае радиационной полимеризации жидкого

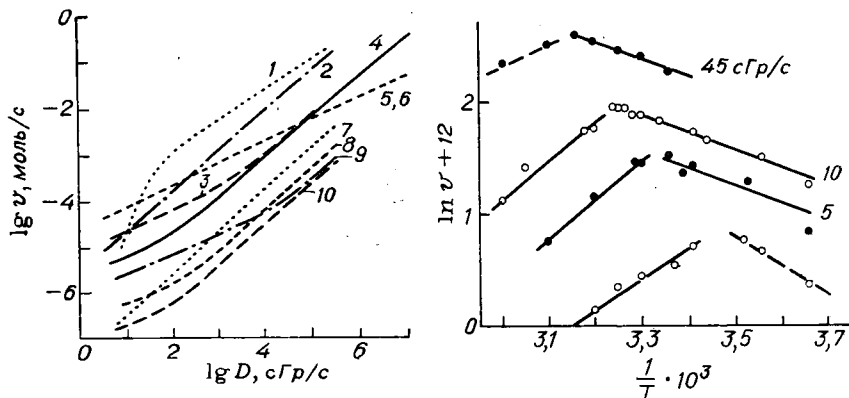


Рис. 2.3. Зависимость скорости полимеризации некоторых мономеров от мощности дозы (температура 25°C, для бутадиена-1,3 — 10°C; полимеризация в массе) (по данным К. Хайяши и С. Окамура):

1 — этилакрилат; 2 — метилакрилат; 3 — хлоропрен; 4 — стирол; 5 — метилметакрилат; 6 — винилацетат; 7 — бутадиен-1,3; 8 — изопрен; 9 — винилизобутиловый эфир; 10 — α -метилстирол

Рис. 2.4. Зависимость скорости радиационной полимеризации трифторхлорэтилена от температуры при различных мощностях поглощенной дозы (по данным Е. В. Волковой и А. В. Фокина).

мономера (в массе или растворителе). Это имеет место, например, при полимеризации акрилонитрила в массе, когда $n=0,8$, и объясняется затруднением или невозможностью встречи растущих цепей в образующейся твердой фазе. Такие случаи имеют место при дезактивации растущих цепей, происходящей не в результате актов их бимолекулярного взаимодействия. Тогда порядок по мощности дозы оказывается более высоким, чем 0,5. В частности, это возможно при обрыве за счет посторонних примесей или при захвате «живого» макрорадикала твердой фазой.

Температура. Изучение зависимости скорости реакции радиационной полимеризации от температуры позволяет получить данные об энергии активации процесса. Скорость полимеризации v по радикальному механизму определяется уравнением (2.6). Применяя уравнение Аррениуса

$$K = A e^{-E/RT},$$

где $K = k_p \sqrt{k_{ин}/k_0}$; A — предэкспоненциальный множитель (вероятностный фактор), который учитывает частоту молекулярных столкновений и вероятность благоприятной ориентации сталкивающихся молекул,

получаем выражение для эффективной (суммарной) энергии активации E процесса полимеризации:

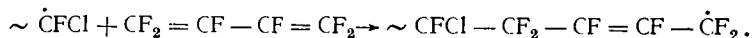
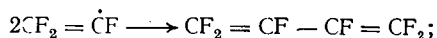
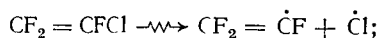
$$E = 1/2 E_{ин} + E_p - 1/2 E_0,$$

где $E_{ин}$, E_p и E_0 — энергия активации соответствующих элементарных реакций.

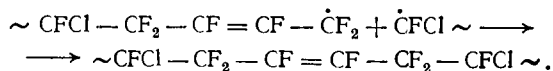
Для большинства мономеров E_p составляет примерно 21—33,6 кДж/моль, а E_o меняется в пределах 0—12,6 кДж/моль. Значение $E_{ин}$ зависит от типа инициирования. При термическом или вещественном инициировании $E_{ин}=105\div 126$ кДж/моль, при фото- или радиационно-химическом инициировании $E_{ин}$ близка к нулю (реакция иницируется излучением и не лимитируется диффузией). Поэтому порядок эффективной энергии активации E в первом случае $E_{терм}\approx 58,8+29,4-4,2=84$ кДж/моль, во втором случае $E_{фото, рад}\approx 29,4-4,2=25,2$ кДж/моль. Эти данные показывают одно из преимуществ радиационной полимеризации.

Как и в случае вещественного инициирования E определяют по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln v-1/T$. Для многих мономеров эта зависимость, как правило, линейна.

Однако бывают кривые Аррениуса необычного вида. Так, скорость радиационной полимеризации винилиденфторида, трифторхлорэтилена и других фтормономеров, протекающей по радикальному механизму, с повышением температуры до определенного значения возрастает, а при дальнейшем повышении температуры падает (рис. 2.4). Такой тип кривых не наблюдается при вещественном инициировании. Распространено мнение, что специфичность радиационной полимеризации проявляется лишь в акте инициирования процесса. В приведенном примере (см. рис. 2.4) показано, что радиация влияет не только на акт инициирования, но и на процесс роста цепи, что отмечается экстремальным ходом кривых Аррениуса. Из рис. 2.4 следует, что положение экстремума меняется по температуре в зависимости от мощности дозы. Появляющееся в экстремальной точке ограничение процесса роста цепи можно объяснить влиянием продуктов радиоллиза мономера:



Образовавшийся малоактивный радикал (вследствие сопряжения электрона с π -связью) неспособен вести кинетическую цепь. Вариант обрыва за счет рекомбинации показан ниже:



С дальнейшим подъемом температуры после экстремума начинает превалировать реакция обрыва цепи путем диспропорционирования, что показано анализом функций распределения образующихся макромолекул. То же имеет место и для других фтормономеров.

Давление. Влияние давления при радиационной полимеризации в газовой фазе обстоятельно изучено на примере этилена. Как и при обычном инициировании, с повышением давления растет скорость реакции и повышается молекулярная масса полиэтилена (см. рис. 5.4). Такая же закономерность наблюдается и при полимеризации под давлением различных мономеров в жидкой фазе.

При высоких давлениях действием γ -излучения осуществлена радикальная полимеризация некоторых мономеров, которые в обычных условиях не полимеризуются по радикальному механизму (пропилен, перфторгептен-1, трифторвинилпентафторфениловый эфир, трифторвинилфениловый эфир, сероуглерод).

Растворитель. Специфичность влияния растворителей в процессах радиационной полимеризации обусловлена в основном двумя причинами: 1) влиянием продуктов радиолиза растворителя, 2) перераспределением поглощенной энергии излучения между компонентами системы (мономер+растворитель).

Когда мономеры имеют радикальную природу инициирования, растворители ускоряют радиационную полимеризацию, причем тем больше, чем выше для них радиационно-химический выход радикалов G_R^S .

При анализе кинетики радиационной полимеризации в растворе отношения скоростей полимеризации в растворе v_s и в массе v_m , определенные экспериментально, находятся в следующей зависимости от молярной доли мономера $[M]$:

$$\frac{v_s}{v_m} = 1 + \frac{G_R^S \epsilon_s}{G_R^M \epsilon_m} \frac{1 - [M]}{[M]},$$

где ϵ_s и ϵ_m — число электронов в молекулах растворителя и мономера соответственно.

Из этой формулы может быть определено значение G_R^M .

Увеличение скорости полимеризации по мере разбавления мономера растворителем представляет собой явление сенсibilизации, о чем подробнее см. в разделе 2.4.

При радикальном механизме полимеризации в растворе кинетика процесса описывается уравнением:

$$-\frac{d[M]}{d\tau} = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} [M]^{3/2} [\varphi_M \dot{D}]^{1/2} \left(1 + \frac{\varphi_S [S]}{\varphi_M [M]}\right)^{1/2},$$

где φ_M и φ_S — постоянные, пропорциональные выходу радикалов из мономера и растворителя соответственно.

Это уравнение ограничено условиями проведения процесса в стационарном состоянии и при отсутствии переноса энергии от S к M. Оно позволяет найти φ_S/φ_M , т. е. G_R^S/G_R^M .

В случае ионного механизма инициирования радиационной полимеризации влияние растворителей также может иметь место. Например, при полимеризации изобутилена в продуктах

Таблица 2.3

Влияние растворителей на скорость и степень полимеризации стирола при радиационном иницировании

Мощность экспозиционной дозы $4,2 \cdot 10^4$ Р/ч, концентрация мономера 2,2 моль/л (в CCl_3F 1,2 моль/л), температура -78°C .

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Скорость полимеризации $v \cdot 10^4$, моль/(л·ч)	Степень полимеризации $\bar{P}$	Эффективность иницирования полимеризации $(v/\bar{P}) \cdot 10^6$
CCl_3F	2,3	0,9	220	4,0
CS_2	2,6	0,35	60	6,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	11,6	0,07	10	5,4
CH_2Cl_2	14,9	5,70	800	7,1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	15,1	1,75	210	8,3
CH_3Cl	17,7	3,30	560	6,0

радиолиза растворителя появляется галогеноводородная кислота, при диссоциации которой в среде с высокой полярностью образуется протон, ускоряющий полимеризацию. Можно предполагать образование галогеноводорода и из галогенсодержащего растворителя, не имеющего в своем составе водорода, например, из CF_2Cl_2 . В этом случае, по-видимому, в образовании галогеноводородной кислоты участвует водород изобутилена. Согласно другой точке зрения, галогеноводороды не образуются при использовании растворителей, не содержащих атомов водорода. Однако экспериментальные данные указывают на ускорение радиационной полимеризации и в среде таких водороднесодержащих растворителей, как CFCl_3 и CS_2 , причем скорость полимеризации изобутилена в сероуглероде выше, чем в метиленхлориде.

При сопоставлении скорости полимеризации стирола в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью с молекулярными массами образующихся полимеров (табл. 2.3) показано, что эффективность иницирования полимеризации приблизительно постоянная.

Таким образом, процесс полимеризации в растворителе осложняется различными радиационно-химическими превращениями, приводящими либо к ускорению, либо к ингибированию реакции.

2.1.4. Гель-эффект

Гель-эффект был обнаружен и подробно исследован для полимеризации метилметакрилата при вещественном иницировании.

При радиационной полимеризации в жидкой фазе при нестационарных условиях и высокой конверсии мономера, когда вязкость среды значительно возрастает, k_0 уменьшается,

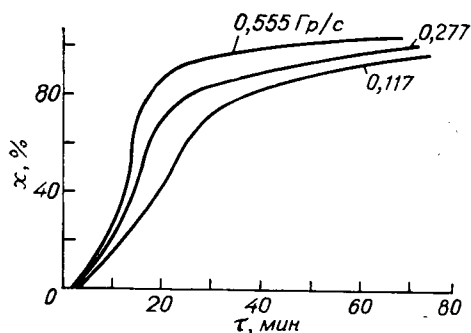


Рис. 2.5. Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата при 21,5 °С и различной мощности дозы (γ - ^{60}Co) (по данным Г. Эгреса и Ф. Делтона)

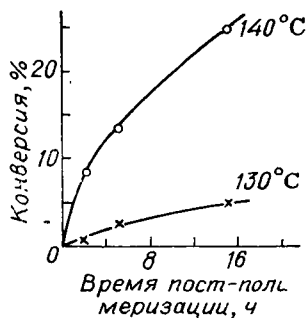


Рис. 2.6. Влияние температуры на кинетику пост-полимеризации N-*n*-толилимида малеиновой кислоты в твердом состоянии (γ - ^{60}Co , 20 °С, мощность дозы 2,5 кГр/ч, поглощенная доза 30 кГр)

т. е. возможность обрыва цепи за счет бимолекулярных взаимодействий макрорадикалов снижается. При этом наблюдается уширение молекулярно-массового распределения (ММР) образующегося полимера, повышение его молекулярной массы, особенно среднемассовой, и скорости полимеризации, так как повышение вязкости несущественно влияет на диффузию мономера и, следовательно, на реакцию роста цепи. Полимер часто осаждается в виде отдельной фазы, в которой иммобилизованы растущие макрорадикалы, что приводит к увеличению G_R . Это явление, выражаемое аномальным ходом кривой зависимости скорости и степени полимеризации от дозы, называется *гель-эффектом* или *эффектом Троммсдорфа* (рис. 2.5).

Для ряда полярных мономеров — акриловой и метакриловой кислот, акрилонитрила — предложена другая интерпретация гелевого эффекта. Для этих мономеров окклюзия растущих цепей в осажденном полимере, т. е. развитие процесса полимеризации в нестационарных условиях, только частично объясняет наблюдаемое автоускорение. Основной вклад в этот процесс вносит «каталитическое» действие образующегося полимера на разных стадиях реакции. Мономер селективно сольватирует макромолекулы полимера, при этом образуется ориентированный мономер-полимерный комплекс, в котором рост цепи протекает с гораздо более высокой скоростью.

2.1.5. Пост-эффект

Довольно часто при радиационной полимеризации наблюдается так называемый *пост-эффект*, или *эффект последствий*. Он выражается в том, что и после прекращения облучения мономера полимеризация продолжается. Обычно пост-эффект

проявляется при образовании в ходе облучения полимера, не-растворимого в полимеризационной системе, т. е. выпадающего в осадок. Например, при полимеризации трифторхлорэтилена пост-эффект наблюдается в течение двух суток после прекращения облучения. В результате этого дополнительно к полимеру, полученному в ходе облучения, в зависимости от мощности дозы образуется еще от 13 до 25% полимера. Это явление объясняют образованием в облученной среде макромолекулярных радикалов с большим временем жизни.

Следует заметить, что подобное явление отмечается и в случае вещественного инициирования, когда образующийся полимер выделяется в собственную фазу. Таким образом пост-полимеризация является спецификой скорее фазового состояния, нежели инициирования. Однако под действием излучения происходит больший захват энергии твердой фазой и выпавший в осадок полимер легче образует макрорадикалы, что приводит к более четкому проявлению пост-эффекта.

Различают первичный и вторичный пост-эффект. Первичный соответствует явлению, описанному выше. Под вторичным пост-эффектом понимается случай, когда выделенный радиационный полимер способен инициировать полимеризацию новой порции мономера. Например, полиметакриловая кислота, полученная при облучении рентгеновскими лучами водного раствора мономера с концентрацией более 65% после выделения и сушки и при внесении в свежий водный раствор метакриловой кислоты вызывает полимеризацию последней.

После облучения твердых мономеров в таких температурных условиях, при которых полимеризация при непосредственном действии излучения не происходит, при повышенной температуре начинает развиваться пост-полимеризация. На рис. 2.6 показана кинетика пост-полимеризации *N*-*n*-толилимиды маленной кислоты. Ответственными за проявление пост-эффекта являются активные центры радикальной или ион-радикальной природы, длительно сохраняющиеся в твердом состоянии.

Следует отметить, что не для всех мономеров проявляется эффект пост-полимеризации. Например, винилацетат, не только в тех случаях, когда полимер образуется растворимым при полимеризации в жидкой фазе, но и при облучении твердого мономера, не склонен к пост-полимеризации.

2.1.6. Условия протекания и механизм радикальной и ионной полимеризации

Как уже отмечалось выше, при радиационном инициировании возможно развитие полимеризации либо по радикальному, либо по ионному (катионному или анионному) механизму. Имеет место также и ион-радикальный механизм полимеризации.

2.1.6.1. Радикальная полимеризация

Признаки радикального механизма при радиационной полимеризации перечислены ниже.

1. Скорость полимеризации пропорциональна мощности дозы в степени 0,5: $v \sim D^{0,5}$; молекулярная масса полимера пропорциональна мощности дозы в степени $-0,5$ (рис. 2.7): $\bar{M} \sim D^{-0,5}$. Это следует из уравнений (2.1) и (2.11).

2. Подавление полимеризации типичными свободнорадикальными ингибиторами — кислородом, дифенилпикрилгидразилом, *n*-бензохиноном, гидрохиноном, β -нафтиламином и др. Ниже показано влияние ингибиторов на относительный выход полимера при радикальной полимеризации 2-метил-5-винилпиридина в жидкой фазе (20 °С; мощность экспозиционной дозы 0,073 Р/ч; экспозиционная доза 1,5 МР):

Без ингибитора	1,00
Бензохинон	0,022
Дифенилпикрилгидразил	0,016

Однако действие бензохинона не может служить доказательством радикального механизма, так как этот ингибитор не инертен и в ионных процессах.

3. Увеличение скорости полимеризации и молекулярной массы полимера с повышением температуры (рис. 2.8).

4. Совпадение значений констант сополимеризации при радиационном иницировании с полученными при радикальном вещественном иницировании (см. раздел 2.1.7).

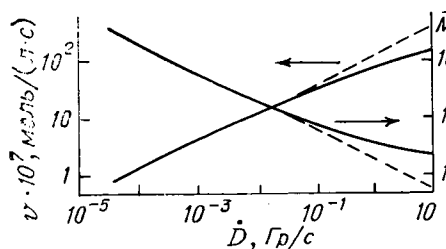


Рис. 2.7. Зависимость скорости радикальной полимеризации стирола при 20 °С и молекулярной массы полимера от мощности дозы (по данным А. Шапиро):

— — — экстраполированные зависимости

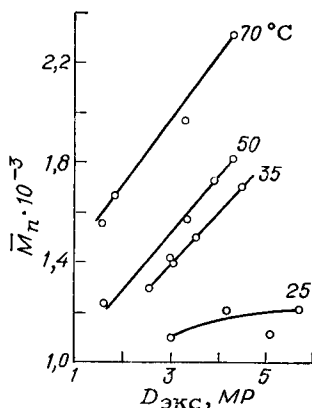


Рис. 2.8. Зависимость молекулярной массы полиаллилпальмитата от экспозиционной дозы при разных температурах (по данным Д. Харди)

2.1.6.2. Ионная полимеризация

Прежде чем сформулировать признаки ионного механизма при радиационном иницировании, рассмотрим общие положения, подтверждающие ионный механизм полимеризации.

Как известно, способность данного мономера полимеризоваться по тому или иному механизму (или несколькими) определяется в первую очередь его природой. При радиационной полимеризации необходимо еще и соблюдение определенных условий.

Для осуществления *катионного механизма* при радиационной полимеризации необходимы, во-первых, подходящие мономеры. Только по катионному механизму полимеризуются: изобутилен, простые виниловые эфиры, циклопентадиен, β -пинен; α -метилстирол полимеризуется как по катионному, так и по анионному механизму. Во-вторых, необходимо создать условия сохранения ионов M^+ ($M \xrightarrow{\gamma} M^+ + e$) и стабилизации вторичных электронов, способных к нейтрализации M^+ . Это достигается: а) проведением полимеризации при низких температурах, когда продолжительность жизни ионов возрастает и активность свободных радикалов резко снижается; б) применением электроноакцепторных растворителей или добавок.

В качестве растворителей для реализации катионного механизма полимеризации обычно используют этилхлорид, метилхлорид, дифтордихлорметан, тетраформетан и др. Для количественной характеристики электрофильных (электроноакцепторных) и нуклеофильных (электронодонорных) растворителей предложены акцепторные AN и донорные DN числа соответственно.

Электроноакцепторные растворители (акцепторы), проявляющие электрофильный характер, на основании измерения сдвига сигнала ^{31}P ЯМР-спектров при взаимодействии оксида триэтилфосфина с данным растворителем в разбавленном растворе характеризуются акцепторным числом AN , произвольно принятым за 0 для гексана и 100 для $SbCl_5$ в дихлорэтано. Ниже приведены акцепторные числа некоторых растворителей:

	AN
Гексан	0
Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод)	8,6
Дихлорэтан	20,4
Хлороформ	23,1
Уксусная кислота	52,9
Вода	54,8
Раствор пентахлорида сурьмы $SbCl_5$ в дихлорэтано	100,0
Трифторуксусная кислота	105,3
Метилсульфоновая кислота CH_3SO_3H	126,1
Триформетилсульфоновая кислота CF_3SO_3H	129,1

В качестве твердых добавок при проведении радиационной полимеризации по катионному механизму используются окси-

Таблица 2.4

Влияние твердых добавок на скорость радиационной полимеризации (γ - ^{60}Co , 0,7 Гр/с) изобутилена и стирола в массе при различных температурах

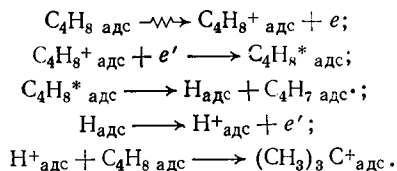
T, °C	Добавка*	$v \cdot 10^5$, моль/(л·с)	
		изобутилен	стирол
-78	Без добавки	12,0	—
	Порошкообразное стекло	46,5	—
	Оксид цинка	77,5	—
0	Без добавки	1,4	0,51
	Порошкообразное стекло	4,8	0,42
	Оксид цинка	608	2,72
25	Без добавки	1,5	0,89
	Порошкообразное стекло	—	0,84
	Оксид цинка	318	0,78

* Массовая доля порошкообразного стекла 0,68, оксида цинка 0,45.

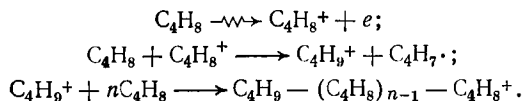
ды цинка, кальция, магния, а также силикагель и другие соединения.

Полимеризация в присутствии добавок получила название *радиационно-каталитической полимеризации*. В табл. 2.4 демонстрируется, как минеральные добавки (особенно ZnO) интенсифицируют полимеризацию изобутилена и стирола в том случае, когда эти мономеры полимеризуются по ионному механизму. Известно, что стирол в зависимости от условий может полимеризоваться по разным механизмам. При 25 °C он полимеризуется по радикальному механизму, что подтверждается отсутствием влияния выбранных добавок на скорость полимеризации.

При полимеризации в присутствии добавок очень большую роль играют процессы, развивающиеся в адсорбционном слое. Захват вторичных электронов e' субмикроскопическими твердыми частицами добавок способствует иницированию:



В более общем виде:



При этом радикал $\text{C}_4\text{H}_7^\bullet$ не принимает участия в развитии цепи.

В определенных случаях рассмотрение катионного механизма радиационной полимеризации приводит к заключению, согласно которому инициирование реакционных цепей осуществляется протонами, а обрыв происходит мономолекулярно в результате выброса протона растущим карбониевым ионом вблизи отрицательного молекулярного иона той или иной природы (противоиона).

Отмечено исключительно высокое значение константы скорости роста цепи при катионной полимеризации под действием γ -излучения ^{60}Co для α -метилстирола [$k_p = 3 \cdot 10^6$ л/(моль·с)] и циклопентадиена [$5,8 \cdot 10^{8 \pm 1}$ л/(моль·с)].

Для осуществления *анионного механизма* полимеризации необходимо создать условия акцептирования мономером электрона:

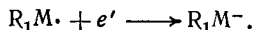
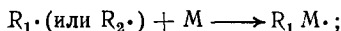
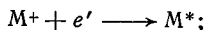


Это достигается использованием мономеров соответствующей природы (нитроэтилен, винилиденцианид полимеризуются только анионно, а акрилонитрил и метилметакрилат анионно и радикально), а также проведением полимеризации в растворителях, молекулы которых содержат электронодонорные группы (атомы) или неподеленную пару электронов (диметилформамид, триэтиламин, изопропиламин, тетрагидрофуран, ацетон, этилпропилкетон и др.). Ниже приведена характеристика растворителей с точки зрения их нуклеофильности:

	ДМ		ДМ
1,2-Дихлорэтан	0	Диэтилформамид	30,9
Бензол	0,1	Диэтилацетамид	32,2
Диоксан	14,8	Вода	~33
Ацетон	17,0	Пиридин	33,1
Этилацетат	17,1	Гексаметилфосфотриамид	38,8
Диэтиловый эфир	19,2	Гидразин	44
Тetraгидрофуран	20,0	Этилендиамин	55
Триметилфосфат	23,0	Этиламин	55,5
Диметоксиэтан	24,0	<i>трет</i> -Бутиламин	57,0
Диметилформамид	26,6	Аммиак	59,0
N-Метил-2-пирролидон	27,3	Триэтиламин	61,0
Диметилацетамид	27,8		
Диметилсульфоксид	29,8		

Донорные растворители способны реагировать с акцепторами электронной пары и их донорное число ДМ определяется значением энтальпии (взятым с обратным знаком) реакции присоединения данной молекулы к пентахлориду сурьмы.

Путь к анионному инициированию, вероятно, лежит через реакцию радикалов со вторичными электронами:



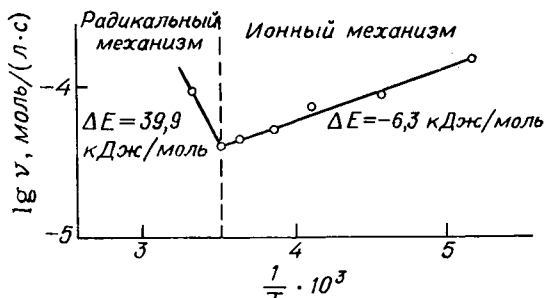


Рис. 2.9. Зависимость скорости полимеризации 2,4-диметилстирола в растворе метилхлорида от температуры и вычисленные для различных температурных областей энергии активации (по данным К. Чен)

Если мономер способен полимеризоваться по радикальному и ионному механизмам, то варьируя условия (температуру, природу растворителя), можно обеспечить избирательное или даже преимущественное протекание процесса по какому-нибудь определенному механизму. Рис. 2.9 показывает, как изменяя температуру реакции, можно перейти от одного механизма к другому при полимеризации 2,4-диметилстирола. В области температур, где ΔE отрицательна, имеет место ионный механизм, а при более высоких температурах ($\Delta E > 0$) — радикальный механизм.

Как известно, механизм полимеризации влияет на микроструктуру полимера, которая определяет его свойства. Следовательно, вопрос регулирования механизма полимеризации важен в практическом отношении.

Ниже перечислены признаки ионного механизма при радиационной полимеризации.

1. Скорость полимеризации пропорциональна мощности дозы в первой степени (см. разд. 2.1.1.2). Как уже упоминалось, в ионной полимеризации важную роль играет чистота мономера, и с ее изменением порядок по мощности дозы существенно меняется, составляя для «суперчистых» мономеров 0,5.

Рассматривая влияние примесей на ионную радиационную полимеризацию, обратим внимание на два обстоятельства. Первое из них связано с концентрационным пределом примеси, который влияет на порядок реакции по мощности дозы, зависит от природы примеси и невелик. Например, присутствие 10^{-2} моль/л воды в реакционной системе способно подавить катионную полимеризацию стирола. На рис. 2.10 показано, как с увеличением степени чистоты α -метилстирола (от 99,90 до 99,98%) изменяется значение экспоненты n в уравнении $v = K\dot{D}^n [M]$ (от 0,90 до 0,48), достигая примерно 0,5 при максимальной очистке мономера. Второе обстоятельство связано с агентами обрыва цепи, возникающими при радиолизе мономера. Так, при радиолизе винилизобутилового эфира появляются карбо-

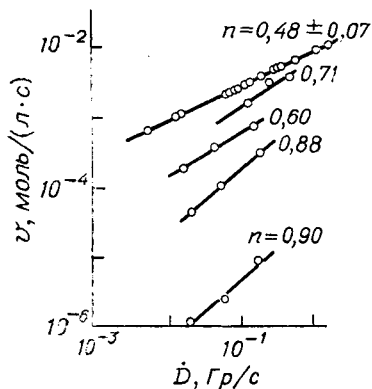


Рис. 2.10. Зависимость скорости полимеризации при 0°C α -метилстирола от мощности дозы по dilatометрическим измерениям (по данным Д. Метца)

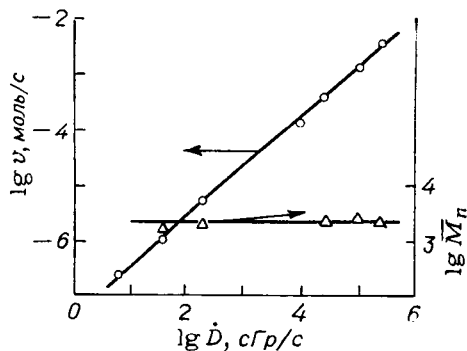


Рис. 2.11. Зависимость скорости полимеризации (при -10°C в массе) бутадиена-1,3 и молекулярной массы полимера от мощности дозы (по данным К. Хайяши и С. Окамура)

нил- и гидроксилсодержащие соединения, ингибирующие полимеризацию этого мономера.

Таким образом, значение экспоненты n является весьма условным показателем механизма радиационной полимеризации и для точного установления механизма требуется привлечение других признаков.

2. Молекулярная масса полимера не зависит от мощности дозы:

$$\bar{M} \approx \dot{D}^0 [M]^{1,0}.$$

Как можно видеть на рис. 2.11, при полимеризации бутадиена-1,3 по ионному (катионному) механизму, что доказано микроструктурой образующегося полимера (см. раздел 2.1.3), молекулярная масса полимера не меняется с мощностью дозы.

3. Подавление процесса типичными ингибиторами катионной (вещества, содержащие атомы с неподеленной электронной парой, — пиридин, амины, ДМФА, кетоны, спирты, нитрилы) или анионной (этилхлорид, ацетонитрил) полимеризации (табл. 2.5). Вода, метанол и аммиак — универсальные ионные ингибиторы, мало влияющие на радикальные процессы.

4. Совпадение значений констант сополимеризации при радиационном и вещественном ионном иницировании (см. раздел 2.1.8).

Подтверждением ионного механизма может служить и скорость сополимеризации с мономером, не полимеризующимся по ионному механизму. На примере сомономеров стирол — метилметакрилат (Ст — ММА) (рис. 2.12) можно видеть, как при изменении состава исходной мономерной смеси в условиях ра-

Таблица 2.5

Подавление ингибиторами процесса радиационной ионной полимеризации

Мономер, условия полимеризации	Ингибитор	Концентрация ингибитора, моль/л	Экспозиционная доза, МР	Конверсия, %
Анионная полимеризация				
Нитроэтилен, в растворе 2-метилтетрагидрофурана при -196°C , $\gamma\text{-}^{60}\text{Co}$	HCl	0	1,2	15,0
	HCl	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,2	0
	HCl	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,2	0
	Дифенилпикрил-гидразил	0	1,8	17,8
	»	$8,9 \cdot 10^{-4}$	1,8	11,7
	»	$8,9 \cdot 10^{-3}$	1,8	7,1
	Бензохинон	0	1,8	16,8
	»	$8,0 \cdot 10^{-4}$	1,8	12,5
	»	$8,0 \cdot 10^{-3}$	1,8	5,3
Катионная (со)полимеризация				
Гексафторацетон+ +2-метил-1-пентен, в растворе трихлортрифторэтана при -78°C $\gamma\text{-}^{60}\text{Co}$	Метанол	0	80 кГр*	17,6
	»	0,70	80 кГр*	5,8
	Дифенилпикрил-гидразил	0,10	80 кГр*	20,6
	SF ₆ **		80 кГр*	17,0

* Поглощенная доза. ** Акцептор электронов.

диационного (рентгеновское излучение) катионного (-78°C , растворитель — дихлорэтан) инициирования изменяется скорость сополимеризации, падая до нуля с ростом концентрации ММА, не полимеризующегося по катионному механизму.

5. Отрицательные или близкие к нулю значения кажущейся энергии активации. Обычно для ионного механизма $E = -4,2 \div -12,6$ кДж/моль. Это свидетельствует о том, что с понижением температуры выход полимера, а следовательно, и скорость ионной полимеризации возрастают (рис. 2.13).

Как правило, ионный механизм эффективно проявляется в области отрицательных температур. Но с хорошо очищенными и высушенными мономерами и растворителями при соблюдении «стерильности» реакционного сосуда ионный механизм реализуется и при температурах выше 0°C (вплоть до 30°C).

Для мономеров, для которых с изменением температуры наблюдается переход от одного механизма к другому, типичен аномальный ход диаграммы Аррениуса. Это имеет место, например, для 2,4-диметилстирола (см. рис. 2.9). При снижении температуры скорость полимеризации падает, проходит через минимум, а затем возрастает. Для мономеров, способных к полимеризации по тому или другому механизму, существуют переходные области, в которых проявляются оба механизма,

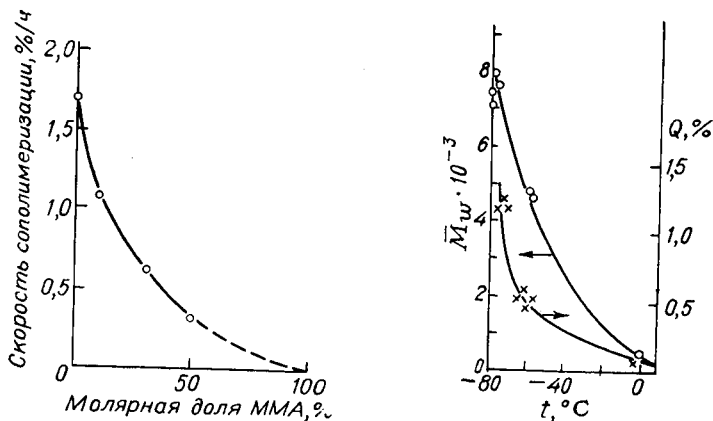


Рис. 2.12. Зависимость скорости сополимеризации стирола и метилметакрилата от состава исходной смеси мономеров (-78°C , 50%-й раствор 1,1-дихлорэтана, мощность дозы 5,8 Гр/с) (по данным А. Шапиро)

Рис. 2.13. Зависимость выхода полиизобутилена и его молекулярной массы от температуры (экспозиционная доза 2,88 МР) (по данным Ю. Л. Хмельницкого)

поэтому говорят о «вкладах» радикального и ионного механизма.

6. Снижение молекулярной массы полимера с ростом температуры (см. рис. 2.13).

Если процесс радиационной полимеризации протекает по ион-радикальному механизму, то это проявляется в бимодальности кривой ММР образующегося полимера. Так, в случае полимеризации стирола при 0°C в массе или электроноакцепторных растворителях высокомолекулярная фракция полистирола обусловлена ростом цепи по катионному механизму, а низкомолекулярная — по радикальному. Заметим, что обратное суждение может не выполняться, например, когда бимодальная кривая ММР связана с гетерогенными условиями проведения полимеризации. Вероятно, при ион-радикальной гетерогенной радиационной полимеризации возможны и мультимодальные кривые ММР полимера.

2.1.7. Особенности радиационной эмульсионной полимеризации

Как известно, *эмульсионная полимеризация* — это способ проведения процесса полимеризации в дисперсной системе, где дисперсионной средой обычно служит вода. Для обеспечения устойчивости эмульсии, содержащей 30—60% мономера, применяют *эмульгаторы*. Их роль выполняют соединения дифиль-

ного характера — поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз углеводород — вода. Это облегчает эмульгирование мономера в воде и способствует стабилизации эмульсии.

Процесс полимеризации начинается в мицеллах эмульгатора, так как в его углеводородной части растворена значительная часть мономера. При конверсии мономера 13—20% мицеллы эмульгатора полностью разрушаются и эмульгатор переходит в адсорбционный слой на поверхности полимерных частиц; полимеризация продолжается в полимер-мономерной системе, т. е. в латексе, куда мономер поступает путем диффузии из капель.

Наряду с эмульсионной на практике используют также *суспензионную полимеризацию*, когда процесс протекает непосредственно в капле мономера с образованием твердого полимера в виде гранул. Поэтому такую полимеризацию называют также *бисерной* или *гранульной*.

Радиационное инициирование, в отличие от вещественного, когда используется растворимый в воде и нерастворимый в мономере инициатор, осуществляется под воздействием излучений.

Радиационно-химический выход эмульсионной полимеризации при правильно подобранных условиях (в первую очередь, соответствующий эмульгатор) достигает весьма высоких значений. Например, при использовании лаурилсульфата натрия для радиационной эмульсионной полимеризации метилметакрилата $G_p \approx 10^5$, а бутилакрилата $G_p \approx 10^6$ молекул/100 эВ.

Эффективность радиационной эмульсионной полимеризации существенно выше, чем полимеризации в массе или суспензии: конверсия и молекулярная масса полимера возрастают на 1—2 порядка (табл. 2.6). Это является следствием образования добавочных радикалов в воде (повышение G_R) и уменьшения скорости обрыва.

Таким образом, для обеспечения достаточно высокой скорости радиационной полимеризации в эмульсии требуются невысокие мощности дозы 0,1—1 Гр/с и небольшие поглощенные дозы. Все это делает процесс радиационной эмульсионной полимеризации особенно экономически целесообразным. Энергия активации, как и для других процессов радикальной радиационной полимеризации, составляет 16,8—33,6 кДж/моль. Молекулярная масса полимеров растет с температурой, как и в случае типичных радикальных процессов (до известной степени). Это связано с повышением k_p с температурой, тогда как $k_{ин}$ не зависит от температуры.

Варьируя реакторы (стеклянный или металлический), а также эмульгаторы (катионоактивный или анионоактивный), можно получить системы после полимеризации в виде: латекса, отделившегося слоя полимера, прилипшего к стенкам реактора,

Таблица 2.6

Сравнительные характеристики радиационной полимеризации стирола в массе, суспензии и эмульсии

Мощность поглощенной дозы излучения, Гр/с	Температура, °C	Скорость полимеризации, %/ч	Молекулярная масса полимера $M \cdot 10^{-3}$
Полимеризация в массе			
0,733	-18	0,1	17—26
0,530	+30	0,42	38—110
0,683	72	2,53	165—348
Полимеризация в суспензии			
0,0216	20	0,42	16—22,8
0,0055	20	0,19	23,6—34,7
0,0024	20	0,10	43—51
Полимеризация в эмульсии			
0,166	25	36	800—1500
0,166	35	45	885—1726
0,166	45	54	1200—2060

или пудры — тонкого слоя полимера на металле. По-видимому, это связано с перезарядкой латексных частиц под действием ионизирующего излучения. Предпочтительно применение эмалированных металлических реакторов.

К преимуществам радиационной эмульсионной полимеризации, кроме указанных выше и характерных для радиационной полимеризации вообще, можно отнести также следующие:

1) при протекании пост-полимеризации получается весьма монодисперсный полимер, а конверсия мономера может достигать 100 %;

2) поскольку ионизирующие излучения стабилизируют эмульсионную систему, благодаря возникновению заряда в дисперсных частицах, расход эмульгатора на 2—3 порядка меньше (до 0,04 %), чем при вещественном иницировании, и эмульгатор возвращается в процесс;

3) нет необходимости в очистке сточных вод, так как после выделения полимера воду можно снова вернуть в процесс; это очень важно в экономическом и экологическом отношении, так как проблема очистки сточных вод на предприятиях при эмульсионной полимеризации весьма сложна;

4) получаются полимеры с исключительно высокой молекулярной массой, например для полистирола до $2 \cdot 10^7$, и, следовательно, с повышенной прочностью и теплостойкостью, трудноперерабатываемые. Ниже приведены некоторые физико-механические характеристики эмульсионного полистирола, полученного γ -инициированной пост-полимеризацией (I) и полиме-

ризацией при вещественном иницировании (II):

	I	II
Прочность при изгибе, МПа	70—80	37,5—50
Прочность при растяжении (в ориентированном состоянии), МПа	4,7	0,8
Интервал температур высокоэластического состояния, °C	100—200	90—150

Из полиакрилонитрила, синтезированного радиационной эмульсионной полимеризацией, получают волокна с высокой прочностью.

2.1.8. Сополимеризация

Как правило, при радиационном иницировании сополимеризации образуются *статистические сополимеры*. Описаны примеры получения и *чередующихся (альтернантных) сополимеров*, например, пропилена (или изобутилена) и оксида углерода, имидов малеиновой кислоты и стирола. Отмечено образование радиационных сополимеров из таких мономеров, которые в тех же условиях не образуют гомополимеров, например, α -метилстирола и малеинового ангидрида, аллилацетата и диоксида серы, олефинов и оксида углерода (поликетоны).

Сопоставляя состав сополимеров, полученных при радиационно-химическом иницировании, с составом сополимеров, полученных при вещественном иницировании по определенному механизму, можно судить о механизме радиационной полимеризации. На рис. 2.14 видно, как кривые 1, 3 для радиационной сополимеризации акрилонитрила со стиролом при разных температурах коррелируют с соответствующими кривыми 2 и 4 для вещественной (2 — анионной, 4 — радикальной) сополимеризации.

Процесс проводили в триэтиламин — электронодонорном растворителе. Для анионного механизма сополимеры резко обогащены акрилонитрилом. При 0 °C реакция протекает с образованием сополимера азеотропного состава, что типично для радикального механизма.

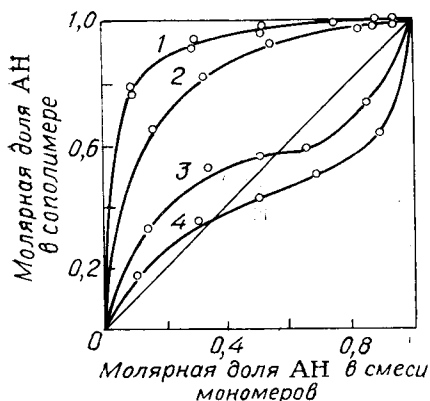


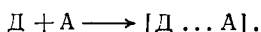
Рис. 2.14. Зависимость состава сополимера акрилонитрила со стиролом от состава исходной мономерной смеси (по данным А. Д. Абкина): 1, 3 — радиационная (γ - ^{60}Co) сополимеризация в триэтиламин при -78°C (1) и 0°C (3); 2 — каталитическая анионная сополимеризация при 78°C ; 4 — радикальная «вещественная» сополимеризация при 0°C .

Сопоставление констант радиационной сополимеризации с константами «вещественной» сополимеризации позволяет также установить механизм радиационной сополимеризации. Так, ниже сравниваются константы радиационной и вещественной (бензоилпероксид) сополимеризации изобутилена (M_1) с винилиденхлоридом (M_2) в массе:

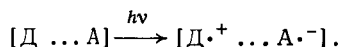
	$\gamma^{60}\text{Co}$	$\gamma^{60}\text{Co}$	Бензоил-пероксид
Температура, °C	—78	0	60
r_1	25	0,03	0
r_2	0	1,3	1,5
Механизм	Катионный	Радикальный	Радикальный

Как известно, изменение температуры сополимеризации при одинаковом механизме инициирования практически не должно сказываться на составах образующихся сополимеров, т. е. константы r_1 и r_2 не должны существенно изменяться. Следовательно, наблюдаемое обращение констант указывает на различный механизм сополимеризации — ионный при низкой температуре и радикальный при 0°C.

Чередующиеся сополимеры обычно образуются при сополимеризации мономерных пар донорно-акцепторного типа. Если Д — донор, а А — акцептор электронов, то в результате одно-электронного переноса может образоваться комплекс с переносом заряда (КПЗ) $\pi \rightarrow \pi$ или $n \rightarrow \pi$ -типа:



КПЗ под действием УФ- или видимого света переходит в возбужденное состояние:



Это доказывается спектрофотометрически по появлению полосы переноса заряда в электронных спектрах или спектрами ЯМР по сдвигу протонов.

Мономеры можно разделить на электронодонорные (доноры) и электроноакцепторные (акцепторы), пары которых являются исходными сомономерами для образования чередующихся сополимеров. Обычно доноры характеризуют потенциалом ионизации $I_{\text{Д}}$, а акцепторы — сродством к электрону $B_{\text{А}}$. Однако такие характеристики определены далеко не для всех мономеров. Поэтому на практике используют параметр e схемы Алфрея — Прайса ($Q-e$), который характеризует полярность мономера, зависящую от электронодонорных (отрицательное значение) и электроноакцепторных (положительное значение)

свойств относительно стирола ($e = -0,8$). Ниже представлены эти данные:

Доноры	e	Акцепторы	e
2,3-Диметилбутадиен-1,3	-1,81	2,3,5,6-Тетрафтор-7,7,8,8-	3,22 эВ (B_A)
Винилизобутиловый эфир	-1,77	тетрацианхинодиметан	
Изобутилен	-1,72	7,7,8,8-Тетрацианхиноди-	2,88 эВ (B_A)
Винилметилсульфид	-1,53	метан	
N-Винилкарбазол	-1,40	Винилиденцианид	2,58
1,1-Дифенилэтилен	-1,35	Мальимид	2,45
Винилэтилсульфид	-1,32	Малеиновый ангидрид	2,25
α -Метилстирол	-1,27	Фумаронитрил	1,96
Винилизобутилсульфид	-1,24	N-Этилмальимид	1,94
Изопрен	-1,22	N- <i>n</i> -Хлорфенилмальимид	1,89
Винилбутиловый эфир	-1,20	N-2,4-Диметилфенил-	1,89
Винилфениловый эфир	-1,19	мальимид	
Винилэтиловый эфир	-1,17	Цитраконовый ангидрид	1,75
N-Винилпирролидон	-1,14	N-Метилтолмальимид	1,58
1-Винилнафталин	-1,12	Диэтилмалеинат	1,49
Бутадиен-1,3	-1,05	N-Фенилмальимид	1,45
Стирол	-0,8	Ливинилсульфон	1,33
Фенилацетилен	-0,66	Диэтилфумарат	1,25
2-Винилпиридин	-0,50	Акрилонитрил	1,20
2-Винилнафталин	-0,38	N- <i>n</i> -Толилмальимид	1,18
Винилацетат	-0,22	Метилмалеинат	1,05
4-Винилпиридин	-0,20	Метилакрилат	0,60
<i>транс</i> -Стильбен	-0,08	Дихлорид винилфосфино-	0,565
<i>цис</i> -Стильбен	-0,03	вой кислоты	
		Диоксид серы	Не определено

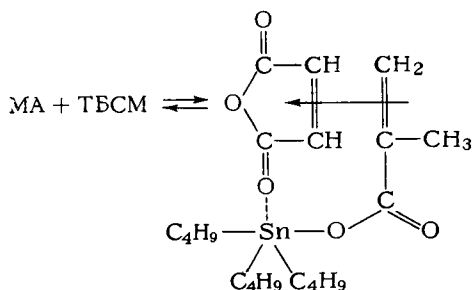
Если один из сомономеров характеризуется довольно высоким положительным значением e , а другой — довольно низким отрицательным значением e , можно с большой вероятностью ожидать образование между ними КПЗ, а при их сополимеризации — чередующихся сополимеров.

Однако, учитывая все-таки приблизительный характер схемы Алфрея — Прайса, а следовательно, и значений $Q-e$, полностью полагаться на них нельзя, так как при определенных комбинациях радикал — мономер они не учитывают ряда факторов, в частности, стерических.

Перечисленные выше мономеры зарекомендовали себя в качестве исходных для образования чередующихся сополимеров. Мономеры, имеющие положительные, но весьма небольшие значения e , например метилметакрилат ($e = 0,40$) и винилхлорид ($e = 0,20$), в паре с типичными сомономерами-акцепторами выступают скорее не как акцепторы, а как доноры, и дают чередующиеся сополимеры.

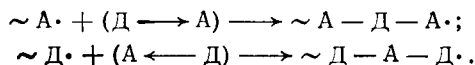
Иногда комплексообразование может осуществляться не только за счет участия π -электронов кратных связей, но и координационным взаимодействием, особенно в случае элементарно-гетероатомных мономеров. Это показано, например, для малеино-

вого ангидрида (МА) и трибутилстаннилметакрилата (ТБСМ):



ТБСМ имеет $e = -0,88$ и выступает как донор. В то же время при сополимеризации со стиролом этот мономер ведет себя как акцептор с $e = 0,55$.

На механизм чередующейся сополимеризации в литературе существуют две основные точки зрения. Согласно первой из них, КПЗ рассматривается как своеобразный мономер, гомополимеризация которого приводит к чередующемуся сополимеру:



По этому механизму сополимеризуются непредельные углеводороды с диоксидом серы.

Согласно второй точке зрения, при сополимеризации реализуется перекрестный рост цепи. Чередование в этом случае объясняется в значительной степени стабилизацией переходного состояния, когда к концу растущей цепи $\sim \text{A} \cdot$ присоединяется мономер Д (но не А), или наоборот. Эта точка зрения нашла экспериментальное подтверждение в ЭПР-исследованиях и теоретическое в квантово-химическом анализе реакций роста в чередующихся системах с учетом донорно-акцепторных взаимодействий в переходном состоянии.

Отличительной особенностью чередующейся сополимеризации является независимость (или очень малая зависимость) состава сополимера в очень широком интервале от состава исходной смеси моно-

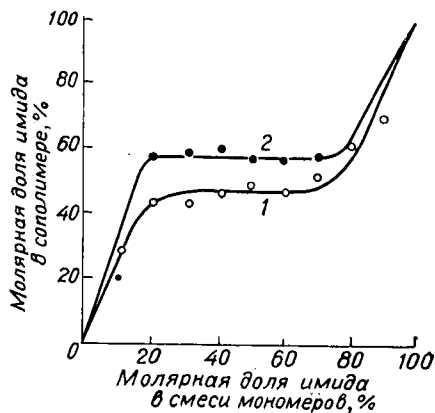
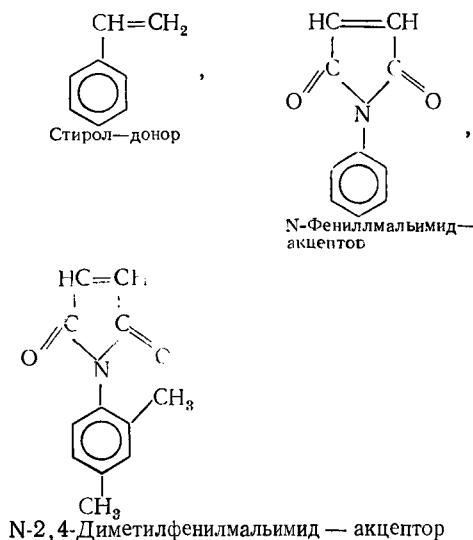


Рис. 2.15. Зависимость состава сополимеров стирола с N-фенилмалъмидом (1) и N-2,4-диметилфенилмалъмидом (2) от состава мономерных смесей; 10 кГр/ч, 15 кГр, 25°C, концентрация мономеров 2 моль/л, сополимеризация в растворе хлороформа

меров. На рис. 2.15 представлен типичный вид кривой зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси для системы имиды малеиновой кислоты — стирол:



Указанные пары образуют КПЗ молярного состава 1:1 π — π -типа за счет одноэлектронного переноса от π -связи стирола к низшей незаполненной орбитали N-замещенного малъимида, что установлено методом электронной спектроскопии. КПЗ имеют константы равновесия 0,15 в случае N-фенилмалъимида и 0,11 в случае N-2,4-диметилфенилмалъимида и коэффициенты экстинкции 270 и 340 л/(моль·см) соответственно, что характеризует эти КПЗ как слабые. Образование чередующихся сополимеров в этом случае происходит, вероятно, по реакции перекрестного роста или с образованием КПЗ между растущим макрорадикалом и «чужим» мономером.

Факт образования чередующегося сополимера подтвержден ЯМР-спектрами ^{13}C . На рис. 2.16 представлены углеродные спектры гомополимера N-фенилмалъимида и его сополимера со стиролом эквимольного состава. Наличие в спектре сополимера только двух сигналов и их примерно одинаковая интенсивность подтверждают высокую степень чередования мономерных звеньев в сополимере. Если в сополимере имеются блоки N-фенилмалъимида, должны были бы проявиться три пика области 175—178 млн $^{-1}$ в соответствии с тремя различными окружениями карбонильной группы в цепи. Небольшая разница в интенсивности сигналов резонанса $\text{C}=\text{O}$ групп, возможно, связана с различной ориентацией звеньев стирола.

Другой особенностью чередующейся сополимеризации является кинетический эффект (максимум скорости) при составе

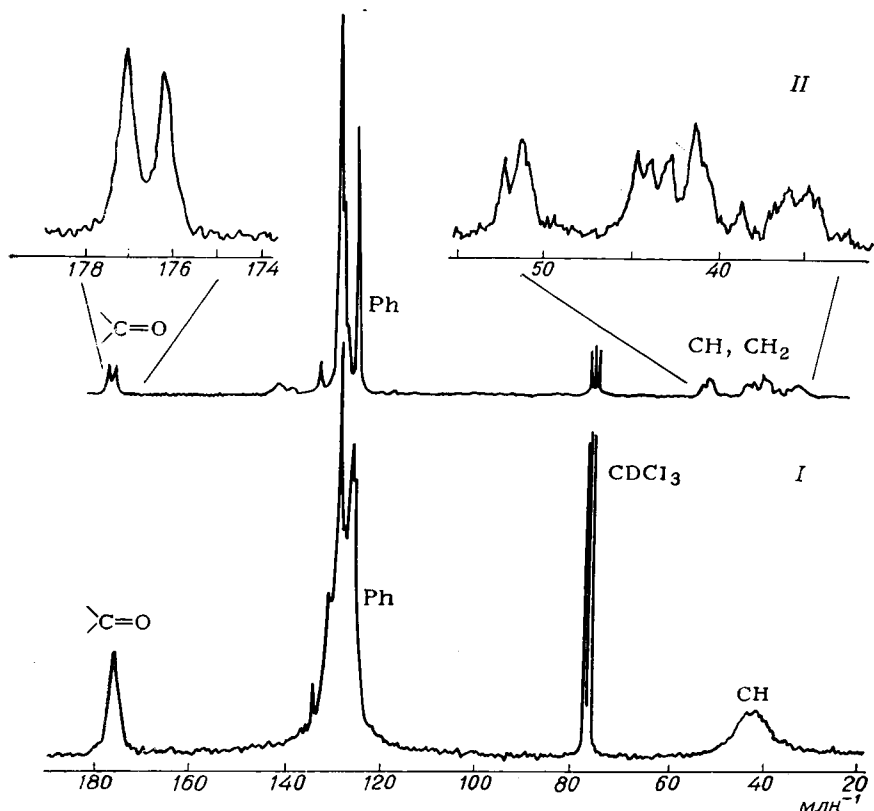


Рис. 2.16. Спектры ЯМР ^{13}C поли-N-фенилмалеймида (I) и сополимера N-фенилмалеймида со стиролом (II); растворы в CDCl_3 (по данным Г.-К. Брёкера)

мономерной смеси, отвечающей составу КПЗ между сомономерами (рис. 2.17). Такой экстремум скорости сополимеризации легче всего объяснить в рамках перекрестного механизма роста полимерной цепи. За счет донорно-акцепторного взаимодействия компонентов КПЗ происходит снижение энергии активации реакции сополимеризации при увеличивающейся (по абсолютному значению) энергии стабилизации переходного состояния. Это ведет к росту константы скорости сополимеризации.

Чередующиеся сополимеры, в отличие от статистических, обладают несколько большей термостойкостью, что обусловлено стабилизирующим влиянием соседних звеньев в регулярно построенной макромолекуле.

2.1.9. Теломеризация

Теломеризацией называется реакция между ненасыщенными и некоторыми насыщенными соединениями А—В (телогенами, передатчиками кинетической цепи), протекающая по суммарно-

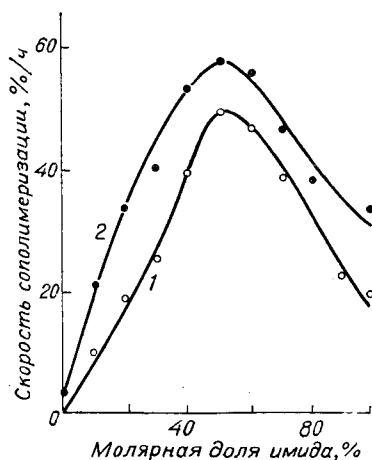
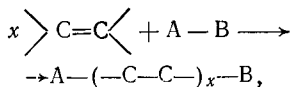


Рис. 2.17. Зависимость скорости сополимеризации стирола с N-фенилмалымидом (1) и N-2,4-диметилфенилмалымидом (2) от состава мономерной смеси; 10 кГр/ч, 15 кГр, 25 °С, 2 моль/л, в хлороформе

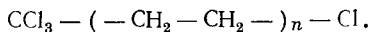
му уравнению:



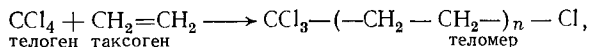
где $x > 1$.

В телогене фрагмент В обычно галоген или водород, но есть и исключения: $\text{CCl}_3\text{---CN}$, $\text{NH}_2\text{---COCN}$, R---S---S---R .

Радиационная теломеризация проводится путем полимеризации мономера в растворе телогена. В результате получают *теломеры*, которые представляют собой полимеры с невысокими значениями молекулярных масс, содержащие на концах макромолекулярной цепи фрагменты телогена. Примером типичного теломера может служить продукт взаимодействия этилена и тетрахлорметана следующего строения:

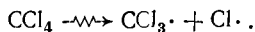


Образование теломера происходит путем эффективной передачи цепи через телоген:

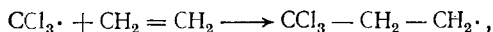


где $n=2, 3, \dots, 15$.

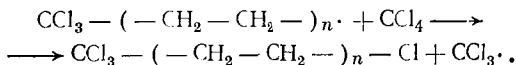
Такие вещества, как тетрахлорметан, хлороформ, бромформ, имеют наиболее высокое значение G_R : 25, 37, 44 соответственно.



Образовавшиеся радикалы инициируют полимеризацию мономера



и цепь растет за счет присоединения новых мономерных молекул. Завершение образования теломера происходит путем передачи цепи через CCl_4 :



Таксогены: олефины, циклоолефины, галогенолефины, диены, ацетилены, N-, O-, Si-содержащие непредельные соединения.

Т а б л и ц а 2.7

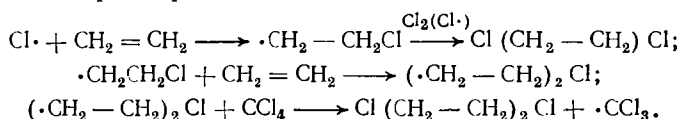
Радиационно-химический выход реакций теломеризации

Таксоген	Телоген	G_T
Этилен	CCl_4	200—2000
Бутадиен-1,3	CBrCl_3	200—800
Изопрен	CBrCl_3	450—1000
2,3-Диметилбутадиен-1,3	CBrCl_3	1000—3650
Пентен-1	SiHCl_3	850

Радиационно-химический выход теломеризации G_T зависит от температуры, мощности поглощенной дозы, соотношения телоген : таксоген (табл. 2.7).

Теломеризацией получают из доступных таксогенов (олефинов, диенов) и простейших соединений (низших спиртов, меркаптанов, хлорпроизводных метана и др.) важные продукты и полупродукты с реакционноспособными конечными группами для синтеза волокон или волокнообразующих полимеров и различных синтетических веществ: пестицидов, присадок к смазочным маслам и др.

Хотя процесс ведется основным радикалом (например, в случае CCl_4 $\text{CCl}_3\cdot$), второй радикал при радиационном иницировании принимает участие в образовании дихлоралканов — примеси к тетрахлоралканам:



Весьма перспективен процесс получения алкилхлоридов теломеризацией HCl и этилена; G_T достигает 10^4 молекул/100 эВ.

2.1.10. Побочные процессы при радиационной полимеризации, обусловленные радиолизом мономеров

Поскольку при радиационной полимеризации действию излучений подвергается система, состоящая из полимеризующегося мономера и образующегося полимера, принципиально возможны побочные процессы в результате как радиолиза мономера, так и воздействия излучений на полимер. Удельный вес этих процессов определяется отношением концентраций мономера и полимера, их радиационной стойкостью и способностью мономера к полимеризации. В процессах радиационной полимеризации эти побочные реакции не являются ясно выраженными, а продукты радиолиза представляют собой либо газы, отчасти растворимые в реакционной смеси, либо индифферентные

примеси. В отличие от примесей инициаторов, катализаторов, продуктов их разложения или других вспомогательных веществ при обычной полимеризации, они не вызывают ухудшения эксплуатационных, особенно электрических свойств полимеров, хотя в некоторых случаях могут оказывать пластифицирующее действие. Известны лишь единичные примеры, когда продукты радиолиза замедляют полимеризацию.

Литературные сведения о радиолизе мономеров весьма скудны. Существенный вклад в образование низкомолекулярных продуктов радиолиза вносят ион-молекулярные реакции. Более других исследованы этилен и ацетилен. При радиолизе этилена образуются водород, метан, ацетилен, этан, пропан, пропилен, бутан, *цис*- и *транс*-бутены, изобутилен, пентан, гексан. Среди газообразных продуктов радиолиза этилена с наибольшим выходом образуются водород и ацетилен (G соответственно 1,14 и 1,52 молекул/100 эВ при 10 кПа). При радиационной полимеризации ацетилена в купрен масс-спектрометрическим методом исследованы газообразные продукты радиолиза. Изучен радиолиз гексадецена-1, который при действии γ -излучения также образует газообразные продукты радиолиза, содержащие водород и углеводороды C_1-C_8 .

Диеновые системы с сопряженными связями и мономеры с ароматическими ядрами (стирол и др.) являются достаточно радиационностойкими соединениями. При полимеризации диеновых мономеров под воздействием γ -излучения лишь в незначительной степени образуются продукты радиолиза. Это связано с захватом свободных радикалов диенами, что приводит к снижению радиационно-химического выхода продуктов радиолиза, а также с повышенной радиационной стойкостью сопряженных диенов, когда получаемая энергия возбуждения способна рассредотачиваться в системе π -электронов, что не

Таблица 2.8

Радиационно-химические выходы газообразных продуктов радиолиза сопряженных диенов, полученные методом газожидкостной хроматографии

Мощность экспозиционной дозы 0,3 МР/ч; экспозиционная доза излучения для хлоропрена 5–10 МР; для остальных диенов 40 МР; температура 20 °С; в атмосфере азота.

Диен	Водород G	Метан $G \cdot 10^2$	Этилен $G \cdot 10^3$	Пропилен $G \cdot 10^3$	Ацетилен $G \cdot 10^3$	Бутадиен-1,3 $G \cdot 10^3$	Изопрен $G \cdot 10^3$
Бутадиен-1,3	0,07	—	0,8	—	2,0	—	—
2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен)	0,10	0,02	1,0	0,1	3,0	—	—
Пентадиен-1,3 (пиперилен)	0,19	3,0	1,7	—	4,2	<0,1	—
2,3-Диметилбутадиен-1,3 (диизопропенил)	0,13	0,4	0,2	0,2	0,2	—	<0,1
2-Хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен)	0,03	—	—	—	<0,1	—	—

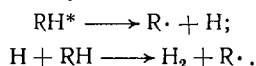
позволяет ей локализоваться в какой-либо связи и вызвать диссоциацию последней (*эффект губки*).

Так как продукты радиоллиза мономеров — низкомолекулярные вещества, их удобно изучать методами газожидкостной хроматографии (табл. 2.8). Данные табл. 2.8 показывают, что радиоллиз мономеров протекает с незначительным образованием низкомолекулярных газообразных веществ, и лишь радиационно-химический выход водорода G_{H_2} несколько выше (хотя и весьма мал по абсолютному значению).

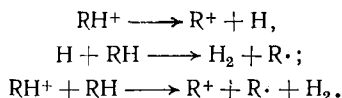
С появлением метильной группы в диене G_{H_2} возрастает. Радиоллиз с деструкцией углеродного скелета протекает как с отрывом метильных групп, так и по связи 2—3. Радиационная стойкость связи метильной группы с сопряженной системой зависит от положения замещения и возрастает в ряду: пиперилен < диизопропенил < изопрен.

В качестве примера рассмотрим вероятные схемы образования водорода H_2 — одного из газообразных продуктов радиоллиза.

Из возбужденных молекул:



Из ионизированных молекул:



Метильная группа, в случае ее наличия, является наиболее вероятным участком отрыва атома водорода от исходной молекулы.

2.2. ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация в твердой фазе является одним из относительно новых способов синтеза полимеров. Для иницирования кроме ионизирующих излучений используют УФ-излучение (реже нагревание), и в этом случае процесс имеет специфические особенности, которые здесь не рассматриваются. Благодаря радиационно-химическому иницированию, наиболее удобному и целесообразному для твердых мономеров, твердофазный способ полимеризации различных веществ получил широкое развитие.

Твердофазная полимеризация протекает для многих мономеров со значительной скоростью и высоким выходом. Этим методом удалось получить высокомолекулярные соединения из труднополимеризующихся мономеров различных классов. Однако, несмотря на накопленный богатый экспериментальный ма-

териал, многие теоретические положения твердофазной полимеризации остаются неясными. Твердофазная полимеризация представляет собой пограничную область химии и физики твердого тела, химии полимеров и радиационной химии. Для понимания процесса необходимо привлечение кристаллографических данных, поскольку полимеризации подвергаются кристаллические мономеры и в результате образуются кристаллические полимеры (хотя и не всегда).

Инициирование полимеризации твердых мономеров ионизирующими излучениями является наиболее универсальным и результативным, так как при этом происходит равномерное генерирование активных центров в объеме кристалла мономера и появляется возможность легко регулировать эффективность инициирования варьированием мощности дозы.

2.2.1. Принципиальные особенности радиационной твердофазной полимеризации

Упорядоченное расположение молекул мономера в твердом кристаллическом теле, их пониженная подвижность, повышенная энергия межмолекулярного взаимодействия обуславливают следующие особенности полимеризации в твердой фазе.

1. Невысокий потенциал ионизации.

2. Низкий выход радикалов в связи с большой ролью эффекта «клетки».

3. Хорошие условия для стабилизации активных частиц различной природы (электроны, ионы, радикалы, ион-радикалы, различные возбужденные состояния).

При температуре $T_{кр} (\Theta = T_{кр}/T_{пл} \leq 0,4-0,7$, где Θ — приведенная температура) радикалы и ионы, образовавшиеся в облученном веществе, не гибнут, пока не будет достигнута их критическая концентрация.

4. Участие в полимеризации дефектов кристаллов, которые, в зависимости от системы, могут либо ускорять, либо замедлять полимеризацию.

Различают дефекты: а) *точечные*, которые в свою очередь разделяются на *дефекты по Шоттки* — вакансии, т. е. незанятые узлы решетки, образующиеся на поверхности и затем диффундирующие в глубь кристалла и *дефекты по Френкелю* — парный дефект, появляющийся в глубине кристалла при образовании вакансии и дислоцированного атома в соседнем междуузлии; б) *линейные* — дислокации, образующиеся в процессе роста кристалла или при его деформации под напряжением; в) *поверхностные* — дислокационные сетки на границах блоков в структуре реального кристалла; г) *ультрамикротрещины*.

На рис. 2.18 показана линейная (краевая) дислокация как участок возникновения зародыша полимера в реальном кристалле. Около такого участка повышается напряжение (сжатия или растяжения) и происходит деформация. Именно здесь преимущественно протекает реакция полимеризации.

5. Возможность существования энергетических цепей, которая исключена для других агрегатных состояний вещества

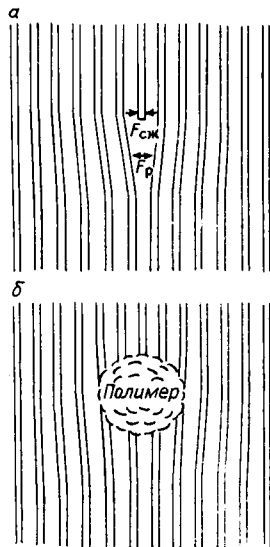
Рис. 2.18. Схема образования зародыша полимера при твердофазной полимеризации (б) на участке линейной дислокации (а) кристалла мономера (по данным Г. Адлера и Б. Бейзела)

Одной из основных кинетических особенностей твердофазной полимеризации для ряда мономеров является близкая к нулю энергия активации при низких температурах. Для объяснения таких процессов акад. Н. Н. Семеновым в 1960 г. выдвинута *гипотеза энергетической цепи* (коллективного взаимодействия). Согласно этой гипотезе правильно расположенные молекулы в кристалле мономера можно рассматривать как «заготовки». При их наличии освободившаяся в процессе роста цепи энергия активирует соседнюю молекулу; таким образом для следующего акта роста цепи нет надобности во внешней активации. Благодаря такой энергетической цепи заранее упорядоченный мономерный пакет мгновенно переходит в полимерную цепь. Медленной стадией процесса в этом случае является присоединение к первой молекуле мономера неблагоприятно ориентированных первичных радикалов, образующихся под действием излучения. Этот механизм был подтвержден квантово-химическими расчетами, согласно которым экситон (квант возбуждения) движется со скоростью 10^5 см/с, и полимеризация 1000 мономерных единиц протекает всего за 10^{-10} с.

При твердофазной полимеризации можно выделить два принципиально различных случая: 1) рост цепи полностью контролируется решеткой мономера и 2) рост цепи контролируется диффузией, т. е. полимеризация протекает с разрушением кристаллической решетки. Это идеальные случаи. Реальные мономеры лишь преимущественно следуют одному из них.

Первый случай относится к *топохимической полимеризации*, которая представляет собой прямой переход от мономера к макромолекулам без нарушения его кристаллической решетки и без появления некристаллических промежуточных образований. При этом различают *гомогенную* и *гетерогенную твердофазную полимеризацию*. Гомогенный процесс характеризуется «растворением» полимерных цепей в матрице мономерного кристалла и отсутствием раздела фаз, гетерогенный — возникновением и ростом зародышей новообразующейся полимерной фазы в матрице кристалла мономера.

Если в процессе твердофазной полимеризации имеет место полное соответствие кристаллических решеток мономера и образовавшихся молекул полимера, то такое превращение называют *топотактическим процессом*.



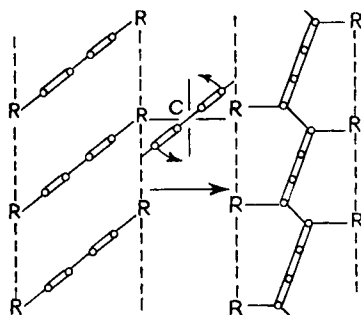
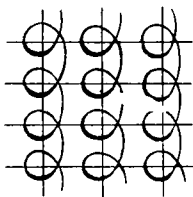
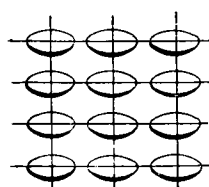
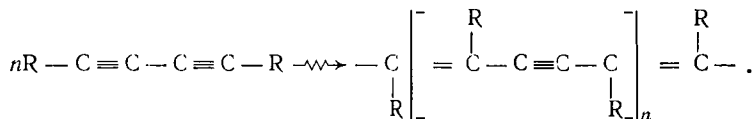


Рис. 2.19. Схема твердофазной полимеризации циклических мономеров (по данным Г. Вегнера)

Рис. 2.20. Схема рычажной полимеризации на примере сопряженных диацетиленов. Реакция идет путем поворота молекул мономера вокруг центров тяжести атомов С (по данным Г. Вегнера)

Радиационная полимеризация циклических мономеров в твердой фазе рассматривается как полимеризация с раскрытием цикла молекул мономеров, уложенных в кристалле в стопки, причем соединение между молекулами в стопке требует преодоления меньших расстояний и меньших напряжений, чем между стопками. Таким путем образуются вытянутые спиральные макромолекулы (рис. 2.19), плотность которых близка к плотности мономера. Так, из монокристаллов олигомеров формальдегида (триоксана, тетраоксана, пентаоксана и гексаоксана) образуются кристаллические полиоксиметилены с $T_{пл} = 178 \div 187^\circ\text{C}$ и высокой прочностью (прочность волокон из монокристалла триоксана достигает 36 кПа).

При полимеризации мономеров, протекающей под контролем решетки, выделяют и другой тип твердофазной полимеризации, характерный для жестких стержнеобразных молекул мономера, например, для производных диацетилена. Это так называемая *рычажная полимеризация* (рис. 2.20), когда при топохимической гомогенной полимеризации (в положении 1,4 по диеновой системе) за счет поворота молекул, уложенных в стопки с расстоянием около 0,3 нм между соседними реакционными группами образуются линейные макромолекулы с сопряженной системой связей и *транс*-расположением заместителей:



Во втором случае полимеризация сопровождается значительным изменением объема реакционной среды, когда плотность образующегося полимера отличается от плотности мономера. Полимеры акриламида и стирола имеют более высокую

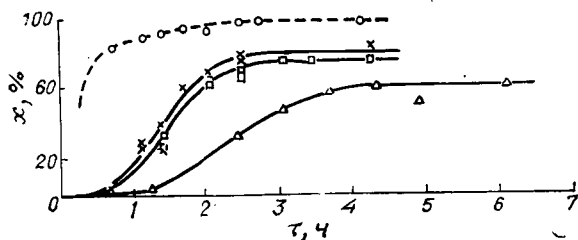


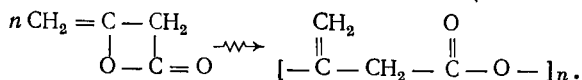
Рис. 2.21. Кинетика твердофазной полимеризации N-*n*-толилмалъимида при разных температурах и мощности дозы 7,3 кГр/ч (—) и 70 кГр/ч (---): X, O — 140 °C; □ — 130 °C; Δ — 120 °C.

плотность, чем кристаллические мономеры, поэтому процесс твердофазной полимеризации сопровождается значительным уменьшением объема. Это вызывает сильную деформацию решетки и неупорядоченный рост полимерных цепей, так как при сжатии на каждом элементарном акте роста кристаллическая структура мономера перестает быть ответственной за сохранение регулярной ориентации мономерных молекул.

При изучении кинетики твердофазной полимеризации установлены два следующих основных вида зависимости конверсии мономера от времени (и соответственно два типа кривых):

1. Если начальная скорость реакции ограничивается скоростью образования зародышей новой фазы, кинетические кривые имеют четко выраженный автокаталитический характер. Такие кривые, описывающие медленный процесс возникновения зародышей, способных к относительно быстрому росту, получены при радиационной полимеризации акриламида, N-винилкарбазола, 2,4-диметилстирола, N-замещенных имидов малеиновой кислоты, например N-*n*-толилмалъимида (рис. 2.21) и других мономеров. На рис. 2.21 показано, как в процессе, протекающем по зародышевому механизму с автокаталитическим ускорением, в котором повышение конверсии прекращается после достижения некоторого предельного значения, последнее можно регулировать изменением температуры и мощности дозы. Во всех этих случаях рост полимерной цепи происходит с разрушением кристаллической решетки мономера и образованием аморфного полимера.

2. Если энергия активации возникновения зародыша мало отличается от энергии активации его роста, то сразу образуется большое число растущих зародышей. В этом случае индукционный период отсутствует. На рис. 2.22 представлена кинетика полимеризации кристаллического дикетена ($T_{пл} = -6^\circ\text{C}$):



Скорость полимеризации, достаточно большая с самого начала, уменьшается с увеличением конверсии (автозамедление

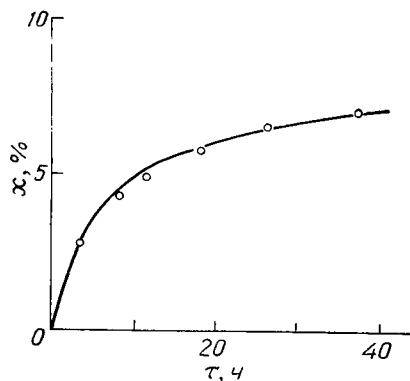


Рис. 2.22. Кинетика твердофазной полимеризации дикетена в вакууме (-78°C , мощность дозы 78 Гр/ч) (по данным С. Окамура и Д. Хайяши)

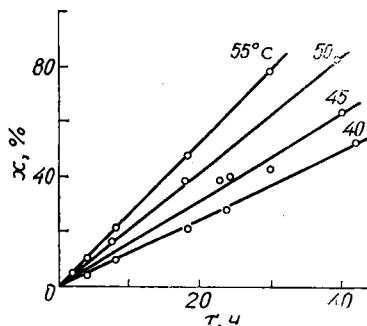


Рис. 2.23. Кинетика твердофазной полимеризации триоксана ($T_{\text{пл}} = -62^{\circ}\text{C}$) при разных температурах (по данным А. Ито и К. Хайяши)

процесса) и становится постоянной при достижении предельной конверсии. Это указывает на вырождение автокаталитического характера полимеризации в твердой фазе.

Кинетические кривые, показанные на рис. 2.23, можно рассматривать как разновидность второго типа. Конверсия растет линейно до некоторого предела, но «запределивание» не выражено. Так полимеризуются триоксан, стирол и некоторые другие мономеры.

Для автокаталитической твердофазной полимеризации В. А. Кабанов и В. А. Каргин в математической форме вывели условия возникновения зародыша полимерной фазы и инициирования им полимеризации (рис. 2.24). Из реальной кинетической кривой находят τ_m — абсциссу точки перегиба (время полупревращения мономера при отсутствии «запределивания») и $\text{tg } \kappa$, где κ — угол наклона касательной к точке перегиба. Рассчитывают коэффициенты δ , α и γ (если $\delta \gg 1$):

$$\ln \delta = 4\tau_m \text{tg } \kappa; \quad \alpha = 4\text{tg } \kappa / (\delta \dot{D}); \quad \gamma = \alpha \dot{D} (1 + \delta),$$

где δ — отношение удельных скоростей полимеризации в присутствии и в отсутствие «матрицы» (т. е. готовой макромолекулы).

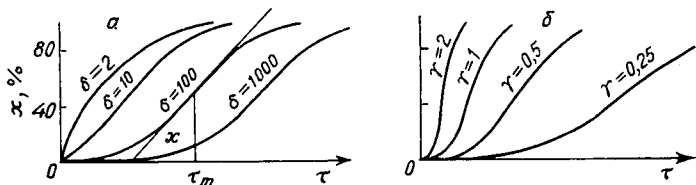


Рис. 2.24. Кинетические кривые по уравнению Кабанова — Каргина для твердофазной полимеризации при $\gamma = 2$ (а) и $\delta = 100$ (б).

Если y_0 — число мест в кристаллах, на которых может произойти зарождение полимерной фазы:

$$\alpha = \frac{k_{\text{ин}} k_p}{k_o}; \quad \alpha y_0 = \frac{4 \lg \kappa}{(1 + \delta) \dot{D}}.$$

Отсюда можно найти β — величину, характеризующую скорость роста зародышей полимерной фазы:

$$\beta = \frac{k'_{\text{ин}} k'_p}{k'_o} = \delta \alpha y_0.$$

Уравнение Кабанова — Каргина

$$x = \frac{e^{\alpha (1+\delta) \dot{D} \tau} - 1}{e^{\alpha (1+\delta) \dot{D} \tau} + \delta}$$

позволяет построить теоретические кривые зависимостей конверсии мономера x от времени τ . При этом расчетные кривые удовлетворительно совпадают с полученными экспериментально.

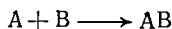
Итак, при радиационной твердофазной полимеризации на кинетику процесса влияют: условия реакции, природа мономерного кристалла (тип кристаллической решетки) и зависящий от этого характер роста образующейся макромолекулы (растет ли полимер в кристалле мономера или с разрушением последнего).

В дальнейшем А. Д. Абкин уточнил выводы В. А. Кабанова, введя поправку в виде коэффициента диффузии D :

$$D = \beta \delta^2 e^{-E/RT} / \tau_o,$$

где β — коэффициент, учитывающий геометрию кристалла, $\beta \approx 0,1$; δ — расстояние между соседними узлами кристаллической решетки, $\delta^2 = 10^{-15}$ см²; τ_o — период колебаний молекулы около положения равновесия в решетке, $\tau_o \approx 10^{-12}$ с; $E = E_1 + E_2$ — сумма энергий активации образования и диффузии вакансий.

Как уже было отмечено выше, в твердофазных процессах особо важную роль играет подвижность молекул. Известно также, что в конденсированной фазе бимолекулярные реакции типа



протекают через две стадии: сближение активных центров (А и В), характеризующееся эффективными коэффициентами диффузии D_A и D_B (или частотами их трансляционных перемещений ν_{tA} , ν_{tB}) и собственно химическая реакция в клетке с константой скорости первого порядка k_i . Перемещение активного центра при этом может осуществляться в результате либо диффузии молекул радикалов, либо специфических реакций. В связи с этим важной характеристикой элементарного акта

реакции является *реакционный объем* V^*_{AB} , который описывается уравнением:

$$V^*_{AB} = \frac{2}{3}\pi r_0 l^2, \quad (2.14)$$

где r_0 — радиус реакционной клетки; l — длина свободного пробега частицы (или длина скачка).

Это уравнение получено, исходя из предположения, что при протекании реакции в диффузионном режиме $k_i \gg v_i$. В этом случае константа скорости диффузии k_D будет иметь вид:

$$k_D = V^*_{AB} (v_{iA} + v_{iB}).$$

V^*_{AB} зависит как от размера клетки (ее радиуса r_0), так и от длины свободного пробега частицы l . В то же время в соответствии с континуальной (последовательная непрерывность) моделью диффузионно-контролируемых реакций

$$k_D = 4\pi r_0 (D_A + D_B).$$

Отсюда и получают уравнение (2.14) с учетом того, что $D = \frac{1}{6} v_i l^2$.

При $l \approx r_0 \sim \lambda$

$$V^*_{AB} \sim \lambda^3 \sim V_M,$$

где λ — постоянная решетки; V_M — объем, приходящийся на одну молекулу или мономерное звено матрицы.

При переносе реагентов на большие расстояния за счет туннельного эффекта, диффузии «малых» частиц, сегментальной подвижности большого участка макромолекулы и т. д. $V^*_{AB} \gg V_M$. V^*_{AB} тесно связан с природой элементарного акта реакции. Экспериментальное определение V^*_{AB} представляет большой теоретический интерес.

Применение рекомбинационно-кинетического метода, заключающегося в исследовании методом ЭПР перемещения радикального центра вследствие роста полимерной цепи в твердой фазе, открыло возможности непосредственного определения V^*_{AB} для реакции рекомбинации макрорадикалов. Так, значение реакционного объема V^*_R , определенное при исследовании обрыва путем рекомбинации макрорадикалов растущей цепи в политетрафторэтилене, составило $(0,4 \div 0,7) V_M$, что соответствует $r_0 = 0,22 \div 0,38$ нм. Значение V^*_R , определенное для твердофазной радиационной полимеризации N-фенилмалъимида, составило примерно $25 V_M$, что соответствует $r_0 \approx 1,1$ нм. Полученное значение намного превышает размер элементарной ячейки ($r_R \approx 1,5\lambda$). Завышенные значения размеров клетки, полученные в последнем случае, объясняются усадкой исследуемой системы, которая приводит к ее повышенной «рыхлости» и, следовательно, к большой подвижности конечных сегментов.

2.2.2. Влияние температуры на процесс твердофазной полимеризации

Зависимость скорости твердофазной полимеризации от температуры имеет сложный характер и существенным образом определяется природой мономера (его кристаллической решеткой). Поэтому диаграммы Аррениуса при радиационной твердофазной полимеризации весьма разнообразны и имеют необычный вид. Например, на кривой Аррениуса, соответствующей полимеризации β -пропиолактона ($T_{пл} = -33^\circ\text{C}$) в твердой фазе, исследованной от -196°C (рис. 2.25), можно видеть два участка. На первом из них — от -196 до -132°C — полимеризация протекает с низкой скоростью, так как, по-видимому, перемещение реакционных центров, т. е. участков макромолекул, образовавшихся под действием излучения преимущественно в местах дефектов кристаллических решеток, затруднено и ориентация этих центров по отношению к раскрывшимся связям цикла мономера неблагоприятна. На втором участке — от -132 до -64°C , близком к температуре плавления мономера, скорость полимеризации резко возрастает. По-видимому, на участке, предшествующем фазовому переходу, где еще сохраняется упорядоченное расположение молекул мономеров, возбужденная

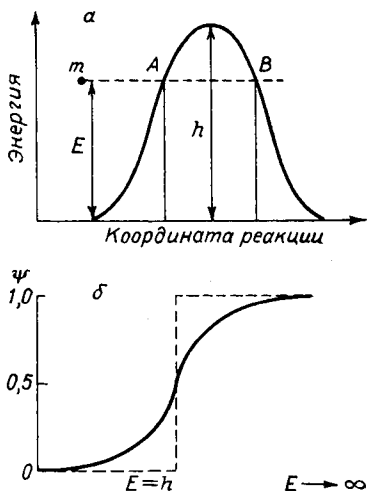
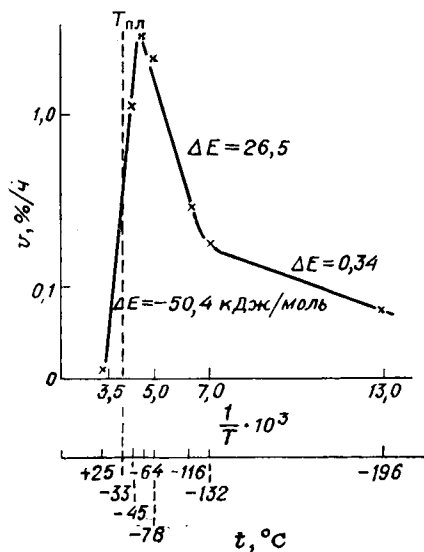


Рис. 2.25. Зависимость скорости радиационной полимеризации β -пропиолактона от температуры (мощность экспозиционной дозы излучения $2,0 \cdot 10^4$ Р/ч) и вычисленные для различных температурных областей энергии активации (по данным К. Хайяши и С. Окамура)

Рис. 2.26. Схема физического принципа туннельного эффекта (по данным Р. П. Белла)

молекула приобретает некоторую подвижность, напоминающую подвижность молекул в жидкости, что и облегчает протекание реакции активного центра с ближайшей молекулой мономера, так как позволяет принимать благоприятную ориентацию (топотактический процесс). Этим, а также возросшими амплитудами тепловых колебаний, сближающих реакционные центры и допускающих последующую релаксацию напряжений, объясняются относительно высокие скорости полимеризации. Однако вблизи $T_{пл}$ скорость падает, так как в этой области сильно сказывается разупорядоченность кристаллов. В жидкой фазе этот мономер практически не полимеризуется при радиационном воздействии.

При осуществлении твердофазной полимеризации некоторых мономеров в условиях низких и особенно сверхнизких (ниже -196°C) температур наблюдается несоблюдение классического закона Аррениуса. Например, при радиационной полимеризации формальдегида среднее время присоединения мономера к растущей цепи τ_0 ($\tau_0 \sim \tau/G_{пл}$, где τ — продолжительность роста полимерной цепи) при -193°C примерно 10^{-5} с; при более низких температурах τ_0 стремится к постоянному значению около 10^{-2} с. Существенное отклонение от закона Аррениуса проявляется при температуре ниже -193°C : экстраполяция по уравнению Аррениуса дает значение τ_0 при -263°C порядка 10^{30} лет, а при $-268,8^{\circ}\text{C}$ (жидкий гелий) — около 10^{100} лет. Это отклонение связано, вероятно, с преобладанием в низкотемпературной области квантово-механических туннельных переходов над надбарьерными, т. е. теми, которые рассматриваются в классических случаях, когда необходимо преодолеть барьер энергии активации.

Туннельный эффект (рис. 2.26) заключается в безактивационном (безызлучательном) переходе электрона, протона или молекулы. Для формальдегида предполагается возможность туннелирования даже мономерной молекулы или соответствующей ей молекулярной группы $-\text{CH}_2\text{O}-$ как целого.

Перемещение частицы с массой m и энергией E (см. рис. 2.26), приближающейся с левой стороны потенциального энергетического барьера высотой h , можно рассматривать как простую модель химического или физического процесса, характеризующуюся определенной энергией активации. Рис. 2.26, б показывает, как Ψ — вероятность появления частицы m по правую сторону барьера, т. е. когда имеет место реакция, изменяется с изменением E для данного барьера. Ψ отражает проницаемость барьера частицей. Пунктирная линия на рис. 2.26, б соответствует представлениям классической механики и отражает наше восприятие макроскопических объектов. $\Psi = 0$ до тех пор, пока $E < h$, и повышается внезапно до 1, когда $E = h$; $\Psi = 1$ для высоких значений E . Результат независим от профиля, ширины барьера и массы частицы.

При переходе от классической механики к квантовой картина становится менее ясной, как обычно в таких случаях, и пунктирная линия на рис. 2.26, б заменяется сплошной кривой, точная форма которой зависит не только от высоты барьера, но также от его ширины, профиля и массы частицы. $\Psi(E)$ по-прежнему стремится либо к 0 (при $E \rightarrow 0$), либо к 1 (при $E \rightarrow \infty$), но при внезапном переходе E от $E < h$ к $E > h$ резкий рост Ψ сменяется медленным увеличением. Наиболее поразительный ход сплошной кривой отмечается, когда она предсказывает не нулевую проницаемость, даже при $E < h$. Это — невозможная ситуация в классической механике: если частица существует между точками A и B (см. рис. 2.26, а) и ее общая энергия меньше потенциальной, то кинетическая энергия частицы отрицательна и поэтому ее момент количества движения и скорость нереальны (мнимы). Использование понятия *туннелирование* отражает путь частицы, предсказываемый квантовой теорией, когда частица проходит от A до B прямо некоторым «тайным» образом, а не через максимум по огибающей кривой, как должно было бы быть согласно классической механике.

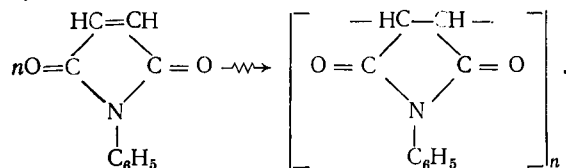
Туннельный эффект может проявляться и при абсолютном нуле, что допускает и в этих условиях протекание твердофазной полимеризации. Это обстоятельство позволило В. И. Гольданскому высказать гипотезу о возможности образования таким образом сложных молекул (вплоть до биополимеров) в космических условиях. Действительно, в некоторых метеоритах обнаружены фрагменты нуклеиновых кислот.

2.2.3. Пост-полимеризация

Для радиационной твердофазной полимеризации характерно проявление *пост-эффекта*, т. е. продолжения полимеризации твердых мономеров вне зоны облучения. Это проявляется особенно при плавлении или растворении продуктов радиационной обработки. Несомненно, что при действии ионизирующего излучения на твердый мономер в нем накапливаются активные центры (радикалы, ион-радикалы), которые интенсивно ведут полимеризацию при фазовом переходе. Если мономер подвергать радиационной обработке при температуре, недостаточной для полимеризации, то при последующем прогреве образца после прекращения облучения процесс начинает развиваться (см. рис. 2.6).

Выход пост-полимеризации G_p (либо при плавлении или растворении продуктов радиационной обработки, либо при экстрагировании мономера), а также степень собственно полимеризации (без пост-эффекта) можно определить с помощью методов спектрального анализа. Наилучшие результаты при исследовании кинетики радиационной пост-полимеризации в твердой фазе дает калориметрический метод.

Рассмотрим применение различных методов для изучения пост-полимеризации на примере N-фенилимида малеиновой кислоты (ФМИ):



Предварительно облученный при температуре жидкого азота (77 К) ФМИ нагревали в высокочувствительном диатермическом калориметре со скоростью $0,01^\circ\text{C}/\text{с}$ (рис. 2.27, а). Кривая тепловыделения W имеет два максимума при 301 и 331 К. Несмотря на эту необычную температурную зависимость кривые скоростей пост-полимеризации ФМИ на участках роста W до максимумов хорошо спрямляются в аррениусовских координатах.

Сложный характер температурного хода калориметрической кривой при пост-полимеризации ФМИ (рис. 2.27, а) обусловлен конкуренцией процессов роста и обрыва полимерных цепей. Это было выявлено при анализе результатов калориметрических и ЭПР-исследований. Из рис. 2.27 видно, что областям снижения скорости полимеризации соответствует наиболее резкое падение концентрации растущих радикалов $[\text{R}_p\cdot]$, так что минимум скорости на калориметрической кривой приходится на 5—10-кратное уменьшение $[\text{R}_p\cdot]$. Новый подъем скорости при дальнейшем повышении температуры связан с использованием оставшихся наиболее изолированных $\text{R}_p\cdot$.

Таким образом, сложный характер пост-полимеризации ФМИ в динамическом температурном режиме связан с участием активных центров, идентичных по химической природе, но различающихся способностью к обрыву.

Так как экспонента n в уравнении $v = K D^n [\text{M}]$ не характеризует механизм процесса твердофазной полимеризации однозначно, а лишь указывает на характер обрыва, то установление механизма требует специальных исследований. Например, для выяснения природы активных

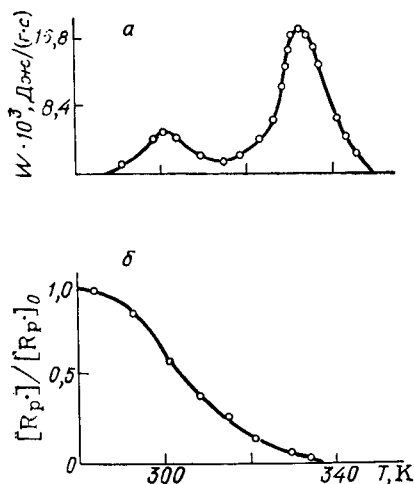


Рис. 2.27. Калориметрическая кривая (а) и относительное изменение концентрации растущих радикалов $[\text{R}_p\cdot]/[\text{R}_p\cdot]_0$ по данным ЭПР (б) при пост-полимеризации γ -облученного (поглощенная доза 1 МГр) при 77 К N-фенилмалеймида

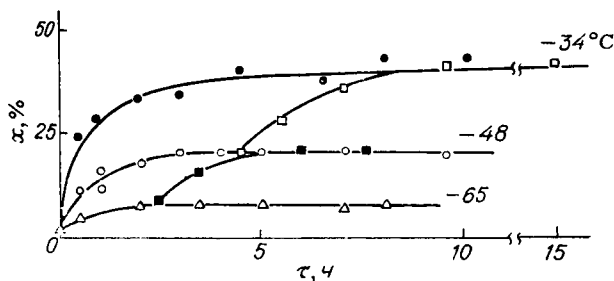


Рис. 2.28. Кинетика пост-полимеризации γ -облученной (при -196°C , поглощенная доза 50 кГр) акриловой кислоты при различных температурах (по данным И. М. Баркалова). Образцы, соответствующие точкам $\blacksquare$, после облучения термостатировали в течение 3 ч при -65°C , а затем нагревали до -48°C , образцы, соответствующие точкам $\square$, после облучения термостатировали в течение 5 ч при -48°C , а затем нагревали до -32°C

центров при пост-полимеризации ФМИ были проведены опыты по *оптическому отбеливанию* мономера, приводящему, как известно, к *гибели ионов* и подавлению ионной твердофазной пост-полимеризации. Воздействие на γ -облученные образцы видимого или УФ-света при низкой температуре приводит к освобождению стабилизированных зарядов из ловушек с последующей их рекомбинацией (нейтрализацией). Концентрация стабилизированных радикалов при отбеливании, как правило, не меняется. Процесс называется «отбеливанием», так как при этом исчезает окраска, обусловленная наличием ионов. Отбеливание проводится монохроматическим светом (светофильтр). Энергия света достаточна, чтобы освободить ион из ловушки.

Отбеливание при -196°C γ -облученных образцов ФМИ видимым или УФ-светом в течение 3 ч не изменяет характера пост-полимеризации твердого ФМИ — сохраняется как вид калориметрической кривой тепловыделения при размораживании (2 максимума), так и значение предельного выхода полимера. Следовательно, активными центрами пост-полимеризации ФМИ являются только радикалы.

«Двугорбый» вид кривых тепловыделения, отмеченный при пост-полимеризации облученного ФМИ (см., например, рис. 2.27, а), характерен также и для других твердых мономеров, например, акрилонитрила и акриловой кислоты. Помимо обсужденных выше причин, такой вид калориметрических кривых может быть также обусловлен кинетической остановкой полимеризации. Так, в случае пост-полимеризации радиационно-обработанной твердой акриловой кислоты в изотермических условиях (рис. 2.28) полимеризуется лишь часть мономерных молекул, а далее процесс протекает только при повышении температуры.

2.2.4. Получение стереорегулярных полимеров

Радиационная полимеризация в твердой фазе представляет одну из возможностей получения стереорегулярных полимеров из мономеров, упорядоченно расположенных в кристаллах. Не-

смотря на то, что этот путь на первый взгляд казался элементарно простым, фактически пришлось встретиться с определенными трудностями. Первые неудачи на этом пути — получение аморфных полимеров ацетальдегида, акриламида и других мономеров — привели к соображению, что кристаллическая структура мономеров не может способствовать стереоспецифическому синтезу полимеров. Однако в дальнейшем для ряда мономеров были получены и положительные результаты, главным образом, когда облучению подвергали единичные кристаллы.

При полимеризации метилметакрилата в твердой фазе при -54°C вблизи $T_{\text{пл}}$ мономера (-51°C) образуется изотактический-синдиотактический блокполимер. При полимеризации метакриловой кислоты в твердой фазе с последующим метилированием получен полиметилметакрилат, отличающийся более высокой регулярностью строения, чем при полимеризации в жидкой фазе. Полимеры триоксана, дикетена и β -пропиолактона обладают повышенными кристаллическостью и температурой плавления, что свидетельствует о их высокой упорядоченности.

Одной из возможностей получения стереорегулярных полимеров при радиационном иницировании является полимеризация соединений включения. По сути дела этот процесс представляет собой одну из разновидностей полимеризации в твердой фазе.

Соединения включения, или *клатратные соединения* (*клатратные комплексы*), представляют собой кристаллические образования, в которых молекулы комплексообразователя уложены в решетку, а пустоты каждой ячейки этой решетки заполнены внедренными молекулами другого вещества (в нашем случае — мономера). Между молекулами этих двух веществ нет валентных связей, но мономерные молекулы жестко и строго ориентированы либо в каналах (*канальные комплексы*), либо между слоями (*слоевые соединения включения*) комплексообразователя (типичными комплексообразователями являются мочевина и тиомочевина).

В последние годы для получения стереорегулярных полимеров описано применение *молекулярных шаблонов* — веществ со строго регулярной структурой пор (например, цеолитов), доступных молекулам мономеров с определенным критическим диаметром по наименьшей оси.

Мономеры, мало изменяющие свое положение в узлах кристаллической решетки при полимеризации, способны к канальной полимеризации (рис. 2.29).

Радиационное иницирование — практически единственно возможный метод иницирования полимеризации канальных соединений включения. Необходимым условием осуществления канальной полимеризации является соответствие размеров молекулярной полости, в которой должна проходить полимеризация, размерам молекул мономера. Имеют значение также

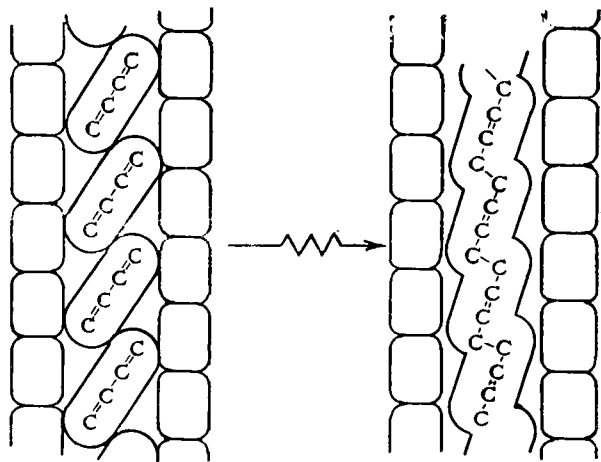
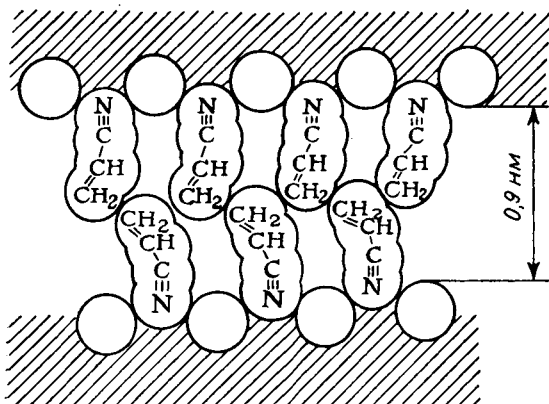


Рис. 2.29. Схема канальной полимеризации (диен в канале тиомочевины)

длина и форма каналов. Различные комплексы тиомочевины и мочевины с диеновыми углеводородами (бутадиеном-1,3 и 2,3-диметилбутадиеном-1,3) образуются при температурах от -78 до -55°C . В этих комплексах молекулы тиомочевины и мочевины уложены в гексагональную спираль с полостями, размеры которых достаточны для того, чтобы в них поместилась прямая цепь углеводородов или их производных. В случае мочевины полости имеют меньшие размеры, чем в случае тиомочевины (диаметр канала на $0,1$ нм меньше), что позволяет осуществлять полимеризацию молекул иной структуры. Лучше других изучена канальная полимеризация 2,3-диметилбутадиена-1,3, циклогексадиена-1,3, изопрена, винилиденхлорида, 2-бромпропена, 2-хлорпропена, изобутилена, оксида циклогексадиена-1,3, 2,3-дихлорбутадиена-1,3, бутадиена-1,3, акрилонитрила, акролеина, винилхлорида, пиперилена.

Продуктами канальной полимеризации являются высококристаллические регулярно построенные линейные полимеры. При полимеризации сопряженных диенов образуются *транс*-1,4 формы, как этого и следует ожидать из схемы (см. рис. 2.29). 2,3-Диметилбутадиен-1,3, 2,3-дихлорбутадиен-1,3 и бутадиен-1,3 в комплексе с мочевиной и тиомочевинной полностью полимеризуются на ускорителе электронов (800 кэВ, мощность дозы $2,3 \cdot 10^5$ Р/с) в течение нескольких секунд (экспозиционная доза излучения 1—5 МР).

Имеются также данные о получении стереорегулярных полимеров в *слоевых соединениях включения* при радиационно-химическом иницировании. Из таких соединений (слоевые силикаты, слоевые поливанадаты, алкиламмонийполифосфаты и др.) наиболее изучены силикаты типа монтмориллонита.



Ри. 2.30. Схема полимеризации акрилонитрила в слоевом соединении включения монтмориллонита (вертикальный разрез монтмориллонитовых слоев) (по данным Л. С. Полака)

В его соединениях включения проведена полимеризация акрилонитрила (рис. 2.30) и акриловой кислоты с образованием, по всей вероятности, синдиотактических полимеров.

2.3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СТЕКЛОБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Полимеризация в стеклообразном состоянии имеет некоторые специфические особенности, отличающие ее от полимеризации в жидкой и твердой фазе. Прежде чем перейти к рассмотрению этих особенностей, охарактеризуем кратко *стеклообразное состояние*.

Многие вещества, в том числе мономерные и полимерные, при температурах ниже температуры их кристаллизации могут находиться в переохлажденном жидком состоянии, когда молекулы непрерывно перегруппировываются; в этом случае плотность жидкости при каждой конкретной температуре соответствует равновесному состоянию. По мере охлаждения такой жидкости все более проявляется тенденция молекул к ассоциации и образованию структур — процессам, обусловленным уменьшением энергии теплового движения молекул и увеличением вязкости среды. Все это приводит к постепенному росту плотности вещества и, как следствие, снижению подвижности отдельных молекул. При достаточно низкой температуре вязкость системы приближается к вязкости твердого тела, а молекулярное движение становится настолько затрудненным, что за определенный промежуток времени дальнейшие перегруппировки молекул не успевают произойти. В результате жидкость затвердевает (стеклует) без изменения фазового состояния. Поэтому стеклование не является фазовым переходом.

Стеклообразное состояние термодинамически нестабильно, но практически весьма устойчиво благодаря кинетическим за-

труднениям в перемещении структурных единиц. Если стеклообразное вещество медленно разогревать, то в области расстекловывания оно переходит в термодинамически нестабильную при данной температуре переохлажденную жидкость. Этот переход сопровождается возрастанием теплоемкости при существенном падении вязкости системы. Так, для стеклообразного вещества при $T \leq T_c$ вязкость превышает 1 ГПа·с, переход же в переохлажденную жидкость сопровождается падением вязкости, например, для этилового спирта до 1 гПа·с. Такое резкое изменение молекулярной подвижности в системе в узком температурном интервале безусловно сказывается на специфичности протекания цепных реакций в этих условиях.

Многие исследователи, изучающие полимеризацию мономеров в стеклообразном состоянии, отмечали весьма высокие скорости полимеризации, на несколько порядков превышающие скорости полимеризации этих мономеров в собственной кристаллической матрице. Для понимания механизма процесса, протекающего при расстекловывании матрицы, требовалось создание оригинальных методик, позволяющих наблюдать полимеризацию в момент ее протекания. В каждом конкретном случае необходим был также фазовый анализ стеклующихся систем, определение температурной области стеклования и пределов взаимной растворимости при температурах стеклования систем (если мономер растворен в каком-либо растворителе или полимере). Для изучения этого явления весьма подходящими оказались калориметрический и ЭПР-методы, а также изучение процесса в пост-периоде, т. е. в условиях, когда процесс роста полимерной цепи отделен от стадии инициирования.

С помощью калориметрического метода было показано, что полимеризация стеклообразных винилацетата, комплекса бутадиена с хлоридом цинка и других стеклующихся мономеров протекает только при размораживании облученных образцов в области их расстекловывания. Одновременное использование ЭПР-метода позволило сделать вывод о безобрывном росте полимерных цепей (в переохлажденной жидкости), который может служить причиной высоких скоростей процесса полимеризации.

Однако для более полного понимания механизма полимеризации в переохлажденной жидкости необходимо выяснить влияние физической природы матрицы и сопоставить константы скорости роста в переохлажденной жидкости, в собственной кристаллической решетке мономера и в термодинамически стабильной жидкости.

Рассмотрим подробнее результаты калориметрического изучения пост-полимеризации при расстекловывании матрицы на примере системы акриловая кислота—этанол (рис. 2.31). Растворы акриловой кислоты в этаноле при быстром замораживании в жидком азоте (~ 100 К/мин) образуют «стекло».

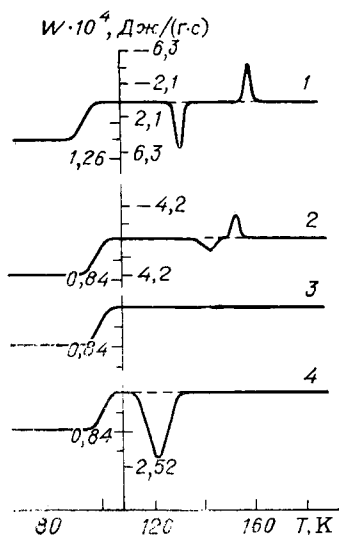


Рис. 2.31. Калориметрические кривые размораживания чистого этанола (1), 10%-ного (2) и 17%-ного (3) растворов акриловой кислоты в этаноле, 17%-ного раствора акриловой кислоты в этаноле, обработанного γ -излучением ^{60}Co при 77 К поглощенной дозой 20 кГр (4) (по И. М. Баркалову)

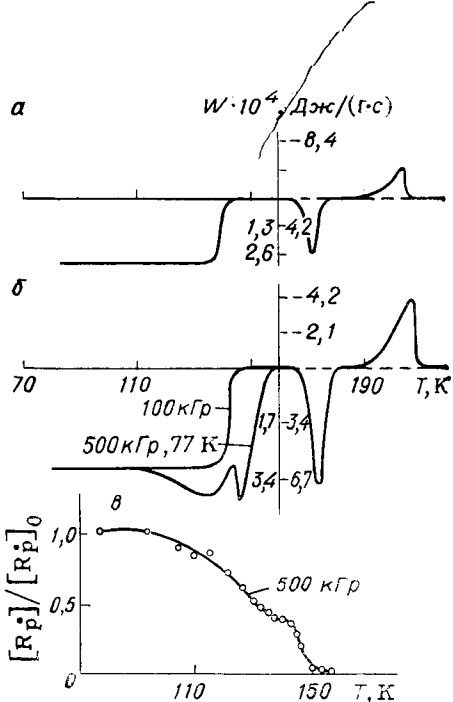


Рис. 2.32. Калориметрические кривые разогрева со скоростью 0,5–1,0 К/мин 20%-ного раствора необработанного (а) и обработанного γ -излучением ^{60}Co (б) ФМИ в ДМФА и изменение концентрации парамагнитных центров в облученном растворе (в)

При размораживании таких образцов калориметр в первую очередь фиксирует «ступеньку» — типичное изменение теплоемкости системы при переходе из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость (кривые 1–4 на рис. 2.31). При дальнейшем повышении температуры в случае чистого этанола (кривая 1) и растворов малой концентрации — до 10% (кривая 2) переохлажденная жидкость закристаллизовывается, о чем судят по тепловыделению на калориметрической кривой. С ростом концентрации акриловой кислоты в этаноле кристаллизация переохлажденного раствора становится все более затрудненной и при концентрации 17% кристаллизация раствора не наблюдается (кривая 3). Именно при такой концентрации пост-полимеризация предварительно облученного ($\gamma^{60}\text{Co}$) при 77 К раствора в условиях разогрева его до температуры стеклования акриловой кислоты не происходит. Однако при подъеме температуры выше T_c имеет место интенсивное тепловыделение (кривая 4) — протекает полимеризация с выходом полимера 80%. Это подтверждается и спектрами ЭПР. Вблизи температуры стеклования (~ 108 К) регистрируется переход мономер-

ных радикалов, генерированных при радиационной обработке, в радикалы растущей полимерной цепи $R_p \cdot$ ($R_p \cdot = R-C_6H_2-\dot{C}_6H-COOH$). При повышении температуры до 120 К начинается гибель $R_p \cdot$, так как они приобретают достаточную трансляционную подвижность. В области температур, где наблюдается интенсивная полимеризация акриловой кислоты, концентрация растущих радикалов остается постоянной. Таким образом, процесс интенсивно протекает в узком температурном интервале расстекловывания матрицы (110—130 К) практически без обрыва цепи. Следует отметить, что при этом наблюдается такая скорость полимеризации, которая в твердой акриловой кислоте достигается при температурах на 70—80 К выше. Это наглядно демонстрирует решающую роль межмолекулярных взаимодействий в матрице.

Процесс полимеризации, который протекает при расстекловывании матрицы, существенно зависит от ее жесткости, перепадов вязкости среды в стеклообразном и переохлажденном жидком состояниях, а также от температурного интервала расстекловывания. Образованная акриловой кислотой и этанолом стеклообразная матрица относится к сравнительно «жестким» матрицам, поэтому пост-полимеризация акриловой кислоты протекает только в переохлажденной жидкости.

Влияние структуры матрицы прослеживается также при изучении радиационной полимеризации N-фенилмальмида (ФМИ) в ДМФА при низких температурах (рис. 2.32, б). Как видно из рис. 2.32, ФМИ начинает полимеризоваться при температуре, более чем на 30 К ниже T_c , т. е. в стеклообразном состоянии, и полимеризация полностью заканчивается в переохлажденной жидкости с приближением к области кристаллизации. Кроме того, при пост-полимеризации наблюдалось уменьшение выхода полимера с ростом исходной концентрации ФМИ. Это связано с образованием полимера непосредственно в ходе радиационной обработки стеклообразных растворов при 77 К, причем с увеличением концентрации ФМИ в растворе образуется все большее количество полимера. При этом температурная зависимость выхода полимера, образовавшегося непосредственно в ходе радиоллиза при 77 К («подпучковая» полимеризация), имеет своеобразный характер. Полимер практически не образуется до тех пор, пока концентрация мономера в растворе не превысит некоторого критического значения $[M]_{кр}$, т. е. пока $[M]_0 \leq [M]_{кр} \approx 10\%$. При дальнейшем повышении $[M]_0$ выход «подпучковой» полимеризации резко возрастает, достигая предельного значения 50—60% при $[M]_0 = 25 \div 30\%$. Отметим, что значение критической концентрации $[M]_{кр} \approx 10\%$ по порядку совпадает с обратным координационным числом ($[M]_{кр} \approx 1/n$), т. е. с концентрацией, при которой в элементарной ячейке в среднем находится по одной молекуле мономера. При этом в матрице возникают протяженные кластеры молекул

мономера. Такие кластеры могут представлять собой «заготовки», в которых и протекает низкотемпературная «подпучковая» полимеризация. Существенно, что для полимеризации в таких кластерных заготовках нет необходимости в диффузионной подаче молекул мономера к растущему активному центру. Достаточно, вероятно, реориентационных движений, чтобы обеспечить нужную ориентацию молекул мономера, и небольших трансляций, компенсирующих эффект усадки.

Отметим еще, что скорость разогрева стеклообразной системы после ее радиоллиза сказывается на процессе полимеризации. В зависимости от скорости разогрева мономерные радикалы будут успевать или не успевать застabilizироваться в растущие полимерные радикалы. Например, при быстром (~ 2 К/мин) подъеме температуры полимер может практически не образоваться, как было установлено на примере с бутилметакрилатом в собственной матрице. При медленном подъеме температуры ($\sim 0,05$ К/мин) наблюдалась полная конверсия этого мономера.

Хотя все предыдущее было рассмотрено для активных центров радикальной природы, аналогичное течение процесса имеет место и в условиях радиационного ионного инициирования. Известно, что низкие температуры благоприятствуют ионным процессам. Исследователи наблюдали анионную пост-полимеризацию при расстекловывании матриц для акрилонитрила в метилтетрагидрофуране, диметилформамиде и триэтиламине, для нитроэтилена в метилтетрагидрофуране; по катионному механизму полимеризуется стирол в гексахлорбутадиене и метиленхлориде, изобутилен в поливинилхлоридной матрице.

Таким образом, вблизи области расстекловывания матрица размягчается в такой степени, что мономерные радикалы, генерированные при низкотемпературном радиоллизе, способны перейти в олигомерные радикалы растущей полимерной цепи, но из-за больших времен роста цепи процесс ограничивается подачей мономера к активному центру. Снижение вязкости системы с повышением температуры и переход в переохлажденную жидкость облегчают подачу мономера к растущим макро-радикалам. Но в то же время вязкость системы еще достаточно велика, чтобы воспрепятствовать бимолекулярной гибели растущих макро-радикалов. Вследствие этого вблизи температуры стеклования полимеризация развивается по механизму «живых цепей». С дальнейшим повышением температуры матрица настолько размягчается, что становится возможным обрыв путем рекомбинации или диспропорционирования. Такого рода представления применимы для широкого круга систем при сополимеризации, прививке, когда роль матрицы выполняет полимер, и т. п.

2.4. ПРИНЦИПЫ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Сенсибилизация радиационно-(или фото-)химических процессов — это повышение их эффективности. Проблема стимулирования процессов актуальна для любых химических процессов, в настоящей главе она будет рассматриваться только для реакций радиационной полимеризации.

Уточним границы понятия «сенсибилизация». Под *сенсибилизацией* подразумевается повышение эффективности радиационно-химических процессов, достигаемое при постоянстве таких основных параметров, как температура, давление, мощность дозы, поглощенная доза. Под повышением эффективности понимают ускорение процесса или возрастание радиационно-химического выхода полимеризации G_p . Рассмотрение эффектов сенсибилизации на уровне элементарных реакций полимеризации приводит к выводу о возрастании в этом случае скорости инициирования, радиационно-химического выхода инициирования $G_{ин}$ или скорости роста цепи. Явление сенсибилизации может также сопровождаться повышением молекулярной массы полимера. Поскольку сенсибилизация с указанными выше ограничениями рассматривается как процесс, происходящий при постоянной температуре, пост-полимеризация, развивающаяся при повышении температуры после облучения мономера, не является сенсибилизированным процессом.

Сенсибилизация радиационной полимеризации вызывается определенными веществами — *сенсибилизаторами*, или *факторами*. Сенсибилизаторами служат различные добавки (в любом агрегатном состоянии), вводимые в систему, которая подвергается действию ионизирующих излучений. Сенсибилизаторы могут быть инертны или активны в радиационно-химическом отношении, могут входить или не входить в состав образующегося полимера, что позволяет в принципе разграничить явления, основанные на их участии в процессе.

В самом общем виде явления сенсибилизации можно рассматривать как имеющие в своей основе физическую или химическую природу. Хотя в реальных мономерных системах, подвергаемых радиационной полимеризации, обычно протекают сложные процессы, основанные как на физических, так и на химических принципах, тем не менее в подавляющем большинстве случаев всегда можно выделить основной вклад одного из этих факторов.

С другой стороны, сенсибилизаторы радиационно-химических процессов делят на сенсибилизаторы прямого и косвенного действия в зависимости от того, входят ли молекулы сенсибилизаторов в структуру полимера (прямое действие) или только участвуют в процессах переноса возбуждения, энергии, заряда и др. (косвенное действие). Сенсибилизаторы прямого дейст-

вия — это некоторые органические соединения, которые легко радиолитуются и осколки которых входят в состав полимера (галогенпроизводные углеводов, воски и т. п.).

В настоящем разделе рассматривается только гомополимеризация и не затрагиваются кинетические эффекты при образовании сополимеров. Кроме того, не отражены явления, неспецифичные для радиационного инициирования, например гель-эффект.

2.4.1. Сенсibilизация на основе физических явлений

Сенсibilизация радиационной полимеризации на основе явлений физической природы имеет место в случае проявления в мономерной системе фазовых, поверхностных, деформационных, растормаживающих, электрофизических и иных подобных факторов, а также при использовании сенсibilизаторов, не подвергающихся под воздействием ионизирующих излучений радиационно-химическим превращениям. Таким образом, в указанных случаях мономерная система помимо радиационного испытывает дополнительное воздействие физического характера. Такая сенсibilизация имеет место при твердофазной полимеризации эвтектических систем, при гетерогенной полимеризации двухфазных систем и иногда, в определенных условиях, при полимеризации в электрическом поле.

2.4.1.1. Сенсibilизация при твердофазной полимеризации эвтектических систем

Сенсibilизация радиационной твердофазной полимеризации мономеров, полимеризующихся с разрушением кристаллической решетки, может быть достигнута путем образования бинарных систем эвтектического типа с неполимеризующейся, несокристаллизующейся и неизоморфной добавкой, выполняющей роль сенсibilизатора косвенного действия. Кинетические эффекты обуславливаются здесь высокой дефектностью кристаллов мономера в эвтектике (рис. 2.33) и микрогетерогенностью субстрата (резким возрастанием поверхности раздела кристаллических фаз), которые способствуют увеличению подвижности молекул мономера.

Такая сенсibilизация описана при полимеризации следующих бинарных эвтектических систем (мономер — сенсibilизатор): N-винилсукцинимид — фталевый ангидрид, мальимид — сукцинимид, N-фенилмальимид — флуорен, акрилонитрил — пропионитрил, акриламид — вода и др. При всех прочих равных условиях скорость радиационной полимеризации этих систем, рассчитанная по начальным участкам кинетических кривых, и выходы полимера выше для составов, близких к эвтектическому, нежели для чистого мономера (рис. 2.34). В примере на

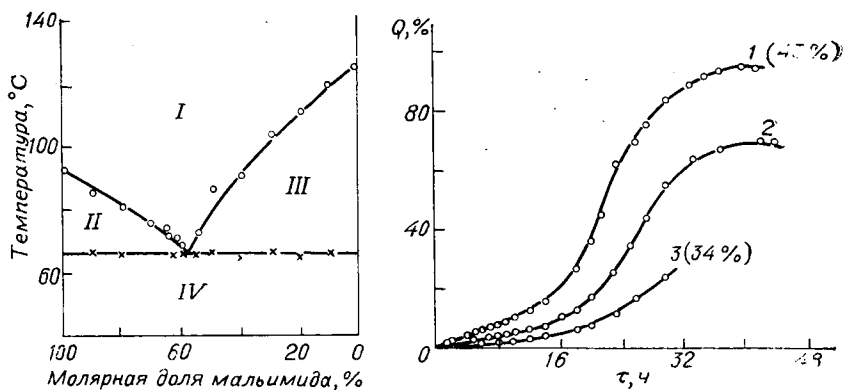


Рис. 2.33. Фазовая диаграмма бинарной системы мальимид — сукцинимид (мономер — непolyмеризующаяся добавка) эвтектического типа:
I — жидкая область; II и III — первая и вторая гетерогенные области; IV — твердая область

Рис. 2.34. Кинетические кривые твердофазной полимеризации мальимида (2) и его эвтектических смесей с сукцинимидом (1) и бензохиноном (3) при 40 °С, мощности поглощенной дозы 42 кГр/ч и различной молярной доле добавок.

рис. 2.34 непolyмеризующимися добавками служат сукцинимид и бензохинон — ингибиторы радикальной полимеризации, причем ингибирующая активность бензохинона несравненно выше, чем сукцинимид. При полимеризации в твердой фазе в присутствии этих добавок отмечена конкуренция физического и химического факторов. Для ингибитора с весьма малой эффективностью (сукцинимид) проявляется главным образом физический фактор, что приводит к ускорению полимеризации по сравнению с чистым мальимидом (кривая 1). При использовании весьма эффективного ингибитора (бензохинона) полимеризация протекает медленнее, чем в случае чистого мальимида (кривые 3 и 2). Характерно, что незначительное содержание бензохинона в мономере (молярная доля 5%) полностью подавляет процесс жидкофазной полимеризации мальимида. При большей молярной доле бензохинона в эвтектической смеси (34%) превалирующую роль при твердофазной полимеризации играет физический фактор.

Добавление к N-фенилмальмиду 10% флуорена (что соответствует эвтектическому составу), не полимеризующегося в условиях радиационного инициирования, также повышает скорость полимеризации N-фенилмальмида, что проявляется в увеличении G_p от 130 до 1140.

Система акрилонитрил — пропионитрил образует твердые растворы с эвтектикой (57% пропионитрила) при температуре -113°C , вблизи которой (-127°C) и отмечен максимум начальной скорости твердофазной полимеризации (конверсия 6% при поглощенной дозе 10 кГр), тогда как скорость жидкофаз-

ной (-78°C) полимеризации не изменяется при введении до 60% пропониитрила (конверсия $\sim 1\%$ при поглощенной дозе 10 кГр).

2.4.1.2. Сенсibilизация при гетерогенной полимеризации двухфазных систем

Эффект сенсibilизации радиационной полимеризации может иметь место при полимеризации мономера в двухфазной системе.

Обычно для придания стабильности гетерогенной системе в данных температурных условиях мономер совмещают с неполимеризующейся и обычно мало радиолитующейся добавкой. Наиболее значительные кинетические эффекты отмечаются в системе, где твердую фазу составляет мономер, а жидкую — мономер с добавкой. В этом случае скорость полимеризации мономера в расплаве в присутствии твердой фазы выше, чем при полимеризации исключительно в жидком состоянии (рис. 2.35).

Сенсibilизация проявляется также в увеличении выхода полимера на начальной стадии реакции во всем интервале составов смеси по сравнению с полимеризацией мономера в кристалле в отсутствие добавки. Такое увеличение скорости жидкофазной полимеризации в гетерогенных условиях объясняется тем, что полимеризация протекает на поверхности раздела фаз и ее скорость отчасти определяется их количественным соотношением. Именно на поверхности раздела кристалл — жидкость вследствие ориентации молекул мономера в поверхностном слое создаются благоприятные условия для роста полимерной цепи и подавления реакции обрыва. По-видимому, здесь также возрастает роль реакции передачи цепи на мономер в твердой фазе. Сенсibilизация такого рода отмечена для систем

акриламид — бензамид, мальмид — сукцинимид, N-фенилмальмид — флуорен и др.

Следует отметить, что выпадение полимера в осадок является следствием компактизации мак-

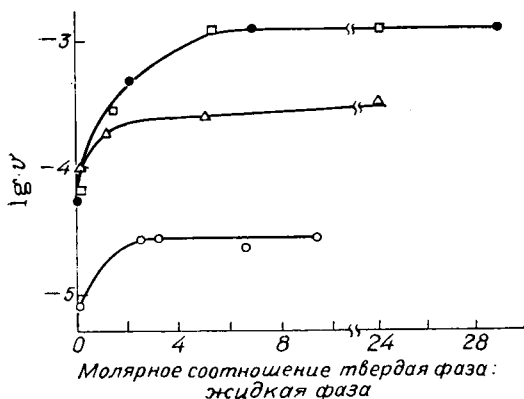


Рис. 2.35. Зависимость скорости радиационной полимеризации акриламида в расплаве от соотношения твердой и жидкой фаз в присутствии различных сенсibilизаторов (по данным А. Д. Абкина):

□ — бензанид, 82°C ; ● — фенантрен, 83°C ; △ — бензамид, 72°C ; ○ — малеиновый ангидрид, 47°C

ромолекулярных клубков, в результате чего активные центры оказываются замурованными и, следовательно, возрастает энергия активации реакции обрыва. Поэтому общая кажущаяся энергия активации радиационной полимеризации снижается или даже становится отрицательной, что облегчает полимеризацию.

В качестве примера укажем на максимальный выход полимера (87%) при 78°C, поглощенной дозе 80 кГр и мощности дозы 39 кГр/ч в двухфазной системе N-фенилмалъимид — сукцинимид в области, где твердой фазой является мономер, тогда как выход полимера в тех же условиях в отдельных фазах составляет: в расплаве (жидкая фаза двухфазной системы) 73% и в твердой фазе (мономер) 35%. При этом, если твердой фазой в гетерогенной системе является не мономер, а добавка, сенсбилизация либо ограничена, либо совсем не имеет места.

2.4.1.3. Сенсбилизация действием электрического поля

При радиационной полимеризации в электрическом поле (или заземленной кювете) мономера в жидком (блок или раствор) или твердом состоянии (но не в газообразном) сенсбилизация достигается, по-видимому, за счет создания дополнительных условий инициирования путем электролиза или ускорения удаления противоиона. Поскольку описанные случаи касаются низкотемпературной полимеризации, в этом случае, очевидно, реализуется ионный механизм. Отмечено повышение скорости катионной полимеризации стирола в метиленхлориде при —78°C и воздействии γ -излучения в электрическом поле напряжением до 5 кВ, когда обеспечивается удаление анионных частиц (противоиона). Возрастание скорости полимеризации акрилонитрила в массе наблюдалось в случае удаления электронов по находящемуся в реакционной системе заземленному платиновому электроду.

Показана сенсбилизация в электрическом поле постоянного тока радиационной полимеризации метилметакрилата по радикальному механизму при 22°C. Под действием рентгеновского излучения (200 кВ, 15 мА) в электрическом поле напряженностью 10 МВ/м начальная скорость полимеризации метилметакрилата в растворе бензола возрастает в 1,5 раза, полимеризация в массе при напряженности 0,25 МВ/м — в 1,3 раза, а полимеризация стирола в тех же условиях, наоборот, замедляется. Концентрация радикалов в системе изменяется симбатно со скоростью. Таким образом, влияние электрического поля проявляется неоднозначно для различных мономеров и условий.

2.4.2. Сенсбилизация на основе химических явлений

Рассматриваемые в этом разделе явления связаны с радиационно-химическими превращениями в системе при непосред-

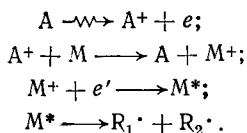
ственном участии сенсibilизаторов — благородных газов (которые в данном случае нельзя назвать инертными), минеральных оксидов полупроводниковой природы, некоторых жидких органических веществ, легко радиолизующихся с образованием радикалов, комплексообразователей.

Механизм химического (точнее радиационно-химического) действия сенсibilизаторов в одних случаях заключается в передаче энергии излучения реакционной системе, что вызывает дополнительные химические превращения, помимо происходящих в системе от непосредственного воздействия излучения на мономеры. В других случаях энергия, поглощенная мономером, передается добавке, которая вследствие этого распадается на радикалы, иницирующие полимерные цепи. Так или иначе химическое действие сенсibilизаторов связано с механизмом радиационной полимеризации и имеет ионную или радикальную природу. Это проявляется в увеличении скорости иницирования.

Наконец, эффективность полимеризации может возрастать в результате энергетического выигрыша при комплексообразовании добавки с мономером. В этом случае может увеличиваться и скорость роста цепи за счет уменьшения энергии активации реакции роста.

2.4.2.1. Сенсibilизаторы — благородные газы

Наиболее реальным механизмом действия благородных газов-сенсibilизаторов считают следующий:



За счет разницы в потенциалах ионизации сенсibilизатора (12—20 эВ) и мономера (8—10 эВ) при действии ионизирующего излучения происходит ионизация благородных газов А с последующей перезарядкой на мономер М, что создает дополнительный ресурс иницирования. Этот процесс имеет ионную природу в первичном акте, но может развиваться и по радикальному механизму при дальнейшей трансформации катион-мономера с захватом теплового электрона e' . В качестве примера приведем коэффициенты k увеличения радиационно-химических выходов полимеризации $G_{\text{п}}$ ацетилена (потенциал ионизации 11,4 эВ) и бутадиена-1,3 (потенциал ионизации 9,2 эВ) по отношению к вакууму при сенсibilизации благородными газами (табл. 2.9).

Можно предполагать, что усиление эффекта сенсibilизации с ростом атомной массы благородного газа связано с увеличе-

Таблица 2.9

Сенсибилизация радиационной полимеризации ацетилена и бутадиена-1,3 благородными газами

Рентгеновское излучение.

Газ-сенсибилизатор	Атомный радиус, нм	Потенциал ионизации, эВ	k	
			ацетилен	бутадиен-1,3
Неон	0,142	21,6	5	—
Аргон	0,165	15,8	30	14
Криптон	0,197	14,0	60	28
Ксенон	0,218	12,1	148	75

нием атомного радиуса и, следовательно, сечения поглощения ионизирующего излучения. Хотя первоначально такой вид сенсибилизации был установлен при полимеризации в газовой фазе, в дальнейшем была продемонстрирована его действенность для других способов проведения полимеризации. Это показано, например, при жидкофазной полимеризации пиперилена и хлоропрена, твердофазной полимеризации N-замещенных имидов малеиновой кислоты. При жидкофазной полимеризации процесс протекает в объеме жидкого мономера с растворенным газом-сенсибилизатором. При твердофазной полимеризации, энергия излучения поглощается примерно пропорционально плотностям мономера и сенсибилизатора и потому в основном захватывается твердой фазой. Продукты радиолитического мономера, взаимодействуя с молекулой газа-сенсибилизатора (или продуктом его радиолитического распада), образуют комплекс, распад которого энергетически весьма выгоден. Кинетические эффекты при сенсибилизации благородными газами, вероятно, обусловлены реакциями, начинающимися на поверхности кристаллов мономеров, поскольку они наиболее доступны газовой фазе. Однако не исключено, что полимерные цепи, образуясь на поверхности, прорастают далее внутрь кристаллов мономера и развиваются в их объеме.

Сенсибилизирующий эффект проявляется и при полимеризации мономеров в присутствии диоксида углерода. Так, скорость твердофазной полимеризации N-л-толилмалеймида в присутствии CO_2 возрастает примерно в 2 раза по сравнению с полимеризацией в вакууме; $G_{\text{п}}$ при этом увеличивается с 930 до 2000. Хотя CO_2 (потенциал ионизации 13,85 эВ) и не относится к благородным газам, но его сенсибилизирующее действие в данном случае аналогично и обусловлено как различием потенциалов ионизации мономера и сенсибилизатора, так и большим объемом молекулы последнего.

Сенсибилизацию благородными газами целесообразно применять для получения высокочистых полимеров, например, медицинского назначения.

2.4.2.2. Сенсibilизаторы — минеральные оксиды полупроводниковой природы

Твердые добавки полупроводниковой природы сенсibilизируют как жидкофазную, так и твердофазную радиационную полимеризацию. Поскольку эти сенсibilизаторы эффективны в процессах ионной полимеризации, а также способны стимулировать изменение радикального процесса полимеризации на ионный, их действие больше всего проявляется в низкотемпературной области, когда увеличивается время жизни ионов. Наиболее детально изучена сенсibilизация жидкофазной полимеризации (в массе или растворе), в которой эффективность сенсibilизации наивысшая (табл. 2.10).

В реакциях катионной полимеризации электронодонорных мономеров добавки минеральных оксидов вызывают кинетические эффекты, обусловленные облегчением ионизации адсорбированных молекул мономера при захвате электронов полупроводниками *n*-типа (ZnO , Cr_2O_3 , TiO_2), в которых под воздействием ионизирующих излучений происходит миграция дырок на поверхность. Типичным примером является наиболее легко протекающая сенсibilизация полимеризации изобутилена оксидами цинка (рис. 2.36), магния и кальция, аэросилом, стеклянным порошком и др. Отмечено возрастание $G_{ин}$ с 0,16—0,5 до 300, что, вероятно, связано не только с увеличением скорости иницирования, но и с проявлением реакции передачи цепи. Дополнительные центры иницирования образуются на

Таблица 2.10

Сенсibilизация радиационной полимеризации некоторых мономеров минеральными оксидами полупроводниковой природы

γ -излучение ^{60}Co , мощность дозы 0,7 Гр/с, температура $-78^\circ C$, полимеризация в массе.

Мономер	Сенсibilизатор	$\nu \cdot 10^5$, моль/(л·с)
Изобутилен	Без сенсibilизатора	12,0
	ZnO	77,5
Акрилонитрил	Без сенсibilизатора	0,9—1,05
	Ni_2O	11,9
	Cu_2O	13,3
Акрилонитрил*	Без сенсibilизатора	3,33—3,5
	Ni_2O	5,9
	Cu_2O	5,9
β -Пропиолактон**	Без сенсibilизатора	0,33* ($G_n=20$)
	ZnO	3,33* ($G_n=221$)
Изопрен ^{4*}	Без сенсibilизатора	0,005 %/ч
	ZnO	0,013 %/ч

* В растворе триэтиламина.

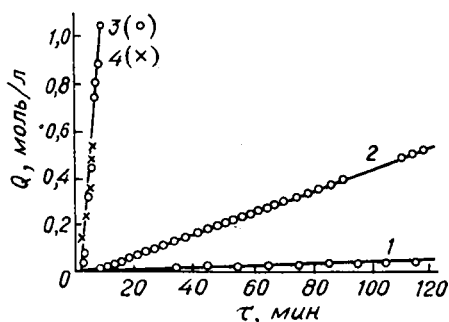
** Температура $-17^\circ C$, мощность дозы 2,5 кГр/ч, поглощенная доза 20 кГр.

*** Конверсия мономера, %.

⁴ Мощность дозы 0,69 кГр/ч.

Рис. 2.36. Влияние сенсibilизатора на выход полимера при радиационной полимеризации изобутилена в массе при -78°C и мощности поглощенной дозы $0,14 \text{ Гр/с}$ (по данным А. Д. Абкина)

1, 2 — без сенсibilизатора; 3, 4 — с добавкой оксида цинка; 2, 4 — изобутилен предварительно выдержан над оксидом цинка



поверхности твердых сенсibilизирующих добавок (см. схемы радиационно-каталитической полимеризации в разделе 2.1.6.2). Эффективность сенсibilизации связана с активностью поверхности твердой добавки и повышается с удалением ингибирующих примесей. Кроме изобутилена сенсibilизация радиационной катионной полимеризации твердыми добавками отмечена для стирола, этилена, α -метилстирола, изопрена, β -пропиолактона, хотя в последних двух случаях механизм не обязательно катионный.

При анионной полимеризации электроноакцепторных мономеров сенсibilизирующее действие — увеличение скорости полимеризации, а иногда и молекулярной массы полимера — проявляют полупроводники *p*-типа (Cu_2O , Ni_2O , $\text{Ni}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$), по-видимому, в результате повышения концентрации карбанионов, образующихся из хемосорбированных молекул мономера при захвате ими электронов сенсibilизатора. Типичным примером может служить сенсibilизация полимеризации акрилонитрила (см. табл. 2.10). При полимеризации в массе и в растворе отмечены и кинетические эффекты, и увеличение (на порядок) молекулярной массы полимера. Аналогично сенсibilизируется полимеризация метилметакрилата.

При сенсibilизации оксидами полупроводниковой природы одновременно с повышением скорости инициирования происходит понижение скорости обрыва, вероятно, за счет увеличения продолжительности жизни растущих макромолекулярных ионов в хемосорбированном слое. Для доказательства механизма в этом случае удобно применять метод сополимеризации.

Поскольку при введении твердых добавок нельзя исключить их каталитического действия на полимеризацию, такой процесс рассматривают как радиационно-каталитическую полимеризацию, сопровождающуюся обычными гетерогенно-каталитическими явлениями.

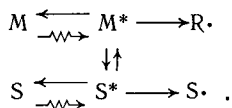
2.4.2.3. Сенсibilизаторы — органические вещества, легко радиолизирующиеся с образованием радикалов

Органические вещества в любом агрегатном состоянии, легко радиолизирующиеся с образованием радикалов, выполняют функцию сенсibilизаторов радиационной полимеризации

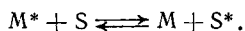
вследствие увеличения дополнительных центров инициирования. Такие сенсибилизаторы используются при радикальной полимеризации, и механизм их действия в первичном акте связан с процессами ионизации, возбуждения или передачи энергии в системе мономер — сенсибилизатор. Существенно отметить, что осколки молекул сенсибилизаторов в радикальном процессе в итоге входят в структуру конечного полимера, поэтому такие сенсибилизаторы являются сенсибилизаторами прямого действия.

Среди сенсибилизаторов этой группы наиболее изучены и распространены жидкие органические вещества, преимущественно галогенпроизводные углеводов. Это своеобразные «классические» сенсибилизаторы. При введении таких добавок система превращается в двухкомпонентную (в простейшем случае мономер и растворитель). В результате перераспределения первоначально поглощенной энергии излучения между компонентами системы выход радикалов, иницирующих полимеризацию, может быть гораздо большим, чем это следует из правила аддитивности, согласно которому выход радикалов при радиоллизе двухкомпонентной смеси является линейной функцией электронной доли одного из компонентов. Кроме того из сенсибилизирующей добавки (растворителя) образуются свободные радикалы, иницирующие полимеризацию.

Механизм инициирования в присутствии растворителей, являющихся сенсибилизаторами, можно представить следующим образом:



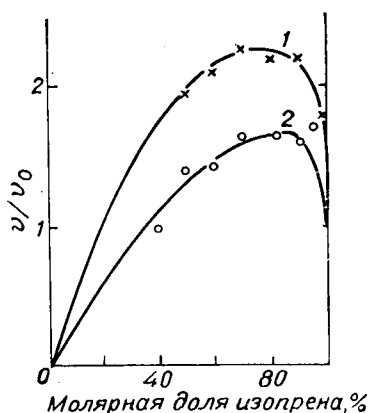
Мономер и растворитель при облучении образуют соответствующие возбужденные молекулы M^* и S^* и далее радикалы $R\cdot$ и $S\cdot$. Эта схема отражает возможность взаимной передачи энергии $M^* \rightleftharpoons S^*$:



Такая сенсибилизация часто приводит к теломерам.

Наиболее эффективны сенсибилизаторы, дающие высокий выход свободных радикалов на 100 эВ поглощенной энергии, — тетрахлорметан, бромформ и хлороформ. Например, при радиационной полимеризации изопрена добавка 5% (мол.) тетрахлорметана ($G_R=25$) приводит к увеличению выхода полимера более, чем в 2 раза, а о сенсибилизирующем действии хлороформа и бромформа можно судить по рис. 2.37. В качестве сенсибилизаторов испытаны также этилхлорид, этилбромид, циклогексилхлорид, иод-, бром- и хлорбензол, *o*-дихлор-

Рис. 2.37. Зависимость относительной скорости радиационной полимеризации изопрена (γ - ^{60}Co , поглощенная доза 0,3 МГр, мощность дозы 3,5 кГр/ч, температура 20 °С) от содержания в системе бромформа (1) и хлороформа (2)

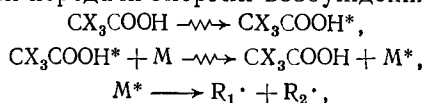


бензол, метиленхлорид и др. Изучено влияние природы, числа и положения галогензаместителей на активность галогенпроизводных бензола в качестве сенсibilизаторов радиационной полимеризации стирола. Активность понижается в ряду: иодбензол > бромбензол > хлорбензол, что вполне коррелирует с уменьшением в этом ряду радиуса атома галогена и, следовательно, сечения поглощения ионизирующего излучения. *орто*-Дизамещенные более активны, чем *мета*- и *пара*-изомеры.

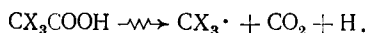
Применение сенсibilизаторов этой группы описано для радиационной полимеризации стирола, метилметакрилата, метилакрилата, винилиодида, изопрена и других мономеров, причем с использованием таких сенсibilизаторов (CCl_4 , CHCl_3) можно осуществить полимеризацию труднополимеризующихся мономеров, например сивьяна (2-метилфурана).

Эффективными сенсibilизаторами являются галогенуксусные кислоты. Так, трихлоруксусной кислотой сенсibilизируется полимеризация изопрена, трихлор- и трифторуксусными кислотами — *N*-бензилмальмида, трихлор-, трибром- и трифторуксусными кислотами — *N*-*n*-толилмальмида.

Механизм действия тригалогенуксусных кислот допускает возможность как передачи энергии возбуждения



так и радиолиза с образованием радикальных осколков типа хлороформа:



Образующийся при радиолизе диоксид углерода действует по механизму, рассмотренному в разделе 2.4.2.1. Эффективность сенсibilизации растет от трифтор- к трибромпроизводному. Однако трииодуксусная кислота при разложении с выделением свободного иода — ингибитора радикального процесса — действует десенсibilизирующе.

Тригалогенуксусные кислоты сенсibilизируют полимеризацию как в жидкой, так и в твердой фазе. В последнем случае сенсibilизация весьма эффективна. Например, при мощности дозы 5,8 кГр/ч за 3 ч действия γ -излучения выход поли-*N*-*n*-то-

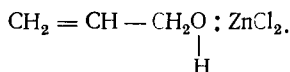
лилмальмида повышается с 33% (в вакууме) до 90% (в присутствии сенсibilизатора).

Сенсibilизируют радиационную полимеризацию также и эфиры хлоруксусных кислот. Наиболее активен метиловый эфир трихлоруксусной кислоты. Так, в его присутствии доза, необходимая для полимеризации метилметакрилата до 30—40%-ной конверсии, снижается в 2,5 раза. С ростом алкильного заместителя и уменьшением содержания галогена в ацетатной группе (ди- и монохлорацетаты) эффективность сенсibilизации метилметакрилата снижается. В меньшей мере это сказывается на полимеризации стирола. Эффект сенсibilизации хлоруксусными кислотами отмечен при пропитке древесины мономерами, содержащими сенсibilизатор, причем одновременно снижается горючесть древесины радиационно-химической модификации.

2.4.2.4. Сенсibilизаторы — вещества, образующие с мономером комплексы

Введение в полимеризующуюся систему комплексообразователя приводит к связыванию мономера в промежуточный комплекс, что дает определенный энергетический выигрыш, вызывает ускорение полимеризации, а иногда и увеличение молекулярной массы. Описаны комплексообразователи неорганической и органической природы. Наиболее эффективно применение таких сенсibilизаторов в случае труднополимеризующихся, например аллиловых, мономеров.

Из неорганических комплексообразователей используется хлорид цинка. Для аллилацетата и аллилового спирта отмечена сенсibilизация радиационной полимеризации в массе (скорость возрастает в 6 и 25 раз соответственно) при введении $ZnCl_2$ (комплекс 1:1). Это связывают с комплексно-радикальными процессами. На порядок увеличивается радиационно-химический выход полимера и его молекулярная масса. Строение комплекса в случае аллилового спирта:

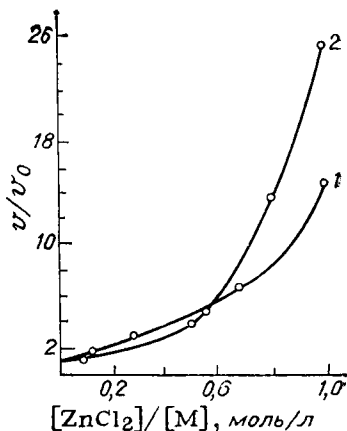


Ускорение полимеризации можно объяснить повышением скорости инициирования и снижением вероятности деградиационной передачи цепи.

Сенсibilизация хлорида цинка наблюдается и при радиационной полимеризации аллилкарбинола — скорость процесса возрастает в 15 раз (рис. 2.38). В этом случае сказывается определяющая роль общего координационного комплекса мономера.

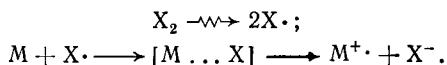
Полимеризация изопрена в водном растворе $AgNO_3$ протекает в 20—25 раз быстрее, чем полимеризация в массе. Обра-

Рис. 2.38. Зависимость относительной скорости радиационной полимеризации аллилкарбинола (1) и аллилового спирта (2) от молярного соотношения $[\text{ZnCl}_2] : [\text{M}]$; мощность экспозиционной дозы 300 Р/с, температура 20 °С (по данным В. А. Кабанова)



зование комплекса изопрен — Ag (1 : 2) подтверждено спектральными исследованиями.

Весьма эффективна сенсibilизация галогеном жидкофазной радиационной полимеризации триоксана, который в этих условиях без сенсibilизатора практически не полимеризуется. Например, полимеризация при 70 °С, мощности экспозиционной дозы 0,1 МР/ч и экспозиционной дозе 0,1—0,5 МР с добавкой 0,1% иода протекает почти с количественным выходом полимера. Вероятно, триоксан М и галоген-радикал — продукт радиолиза галогена Х образуют КПЗ, инициирующий полимеризацию:

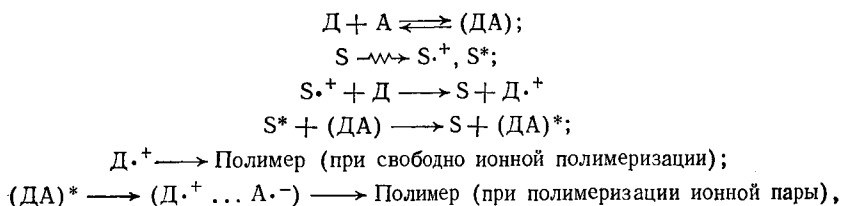


КПЗ, вероятно, возникают и при использовании органических сенсibilизаторов алкилгалогенидов (метилюдида, тетрахлорметана и др.), радиолизующихся с образованием $\text{X}\cdot$ или $\text{RX}\cdot_m$. Наибольшая скорость полимеризации триоксана и максимальная молекулярная масса полимера отмечены при введении примерно 15% (мол.) алкилгалогенида. При добавке 0,6% (мол.) метилюдида $G_{\text{ин}}$ составляет 4,8 и повышается до 11,0 при увеличении добавки до 17,1% (мол.). Поскольку полимеризация существенно замедляется радикальными и катионными ингибиторами, вероятно, в данном случае реализуется катионно-радикальный механизм инициирования.

Через образование КПЗ мономеров с неполимеризующимися добавками происходит сенсibilизация катионной полимеризации. Это показано на примере полимеризации α -метилстирола в метиленхлориде при —78 °С и 0 °С в присутствии пиромеллитового ангидрида (ПМА) в качестве электроноакцепторной добавки А (γ - ^{60}Co , мощность поглощенной дозы 5,8 кГр/ч, концентрация мономера 2,0 моль/л):

Температура, °С	—78	—78	0	0
Концентрация ПМА, моль/л	Без ПМА	0,005	Без ПМА	0,002
Продолжительность облучения, ч	4,5	4,5	4,5	2,0
Выход полимера, %	3,2	24	Следы	16
$G_{\text{п}}$	24	200	«	270
$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	3,5	8,2	—	4,5
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	2,0	4,9	—	2,6

Процесс протекает по следующей схеме:



где D — электронодонор — α -метилстирол; A — электроноакцептор — ПМА; DA — КПЗ между D и A ; S — растворитель; $D^{\cdot+} \dots A^{\cdot-}$ — ион-радикальная пара.

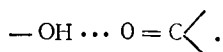
Таким образом, ускорение происходит вследствие дополнительного инициирования как при свободноионной полимеризации, так и при действии ионной пары.

Следует отметить, что при комплексообразовании снижается активационный барьер и, следовательно, в соответствии с законом Аррениуса, повышается скорость реакции полимеризации. При радиационном иницировании это особенно выражено, так как энергия активации элементарной реакции иницирования близка к нулю. Так, радиационная полимеризация канальных комплексов пиперилена — мочевины (II) протекает гораздо интенсивнее, чем полимеризация мономера в массе (I) (температура -78°C , мощность поглощенной дозы $3,4 \text{ кГр/ч}$):

	I	II
Поглощенная доза, кГр	300	30
Выход полимера, %	2,1	37
G_p	8	1400
$[\eta]$, дл/г	0,09	0,41

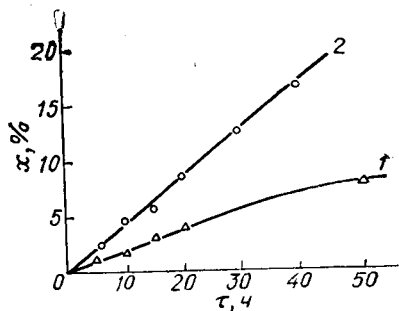
При полимеризации в комплексах наряду с резким увеличением радиационно-химического выхода полипиперилена существенно возрастает и его молекулярная масса. Скорость полимеризации изобутилена в каналах тиомочевины в 2—3 раза выше скорости его полимеризации в массе (рис. 2.39).

В 1,6 раз увеличивается скорость полимеризации N,N -диметиламиноэтилметакрилата и N,N -диэтиламиноэтилметакрилата в протонодонорном растворителе этаноле, который является сенсibilизатором, благодаря образованию комплекса с мономером:



Благодаря комплексообразованию в этом случае уменьшается энергия роста цепи, что вызывает увеличение константы скорости роста в 1,5 раза и уменьшение константы скорости обрыва в 2 раза; $G_{ин}$ при этом не изменяется.

Рис. 2.39. Кинетические кривые радиационной полимеризации изобутилена при -78°C и мощности дозы $2,9 \text{ кГр/ч}$ (по данным Х. Шнайдер): 1 — полимеризация в массе; 2 — канальная полимеризация клатратного комплекса изобутилен — тиомочевина (молярное соотношение 1 : 3)



Сенсибилизирующее действие комплексов мономера с растворителем или образовавшегося полимера с мономером (матричный эффект) в среде растворителей, не осаждающих полимер, обнаружено при радиационной полимеризации акриловой и метакриловой кислот, акрилонитрила. Так, скорость полимеризации акриловой кислоты в воде (1 : 1) в 3 раза выше, чем при полимеризации в массе.

На практике сенсибилизация радиационной полимеризации может быть вызвана различными причинами, при этом возможно одновременное проявление как физических, так и химических факторов, а добавки-сенсибилизаторы могут быть использованы в любом агрегатном состоянии и для любого способа проведения полимеризации.

Глава 3

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

При действии ионизирующих излучений в полимерах возникают промежуточные образования, обладающие высокой реакционной способностью, — свободные радикалы, ионы, возбужденные молекулы. Они являются источниками дальнейших химических превращений, приводящих к коренным изменениям химического строения, а следовательно, и свойств полимеров. В частности, при действии излучений в полимерах образуются поперечные межмолекулярные и внутримолекулярные связи; протекают процессы разрыва связей в главной цепи и боковых группах, реакции прививки, окисления и другие; происходит распад и образование винильных, виниленовых и винилиденных групп, а также изомеризация (в том числе *цис-транс*-изомеризация), циклизация. Глубина этих превращений зависит от природы полимера, условий обработки до и после радиационного воздействия. Правильное регулирование этих факторов позволяет осуществлять полезную модификацию полимеров и полимерных систем.

Под *модификацией* (или модифицированием) понимают целенаправленное изменение свойств полимера, т. е. добавление новых или, наоборот, устранение нежелательных качеств при сохранении полезных свойств исходного полимера. Различают структурную и химическую модификацию полимеров. Если *структурная модификация* заключается в преобразовании надмолекулярной структуры полимеров при сохранении химического строения макроцепей, то *химическая модификация* состоит в образовании системы ковалентных связей между макроцепями или во введении в исходные макромолекулы фрагментов иной химической природы, соединенных химическими связями.

Известно, что действие ионизирующих излучений на полимеры приводит либо к их структурированию, либо к деструкции. Для предсказания поведения карбоцепных полимеров при действии ионизирующих излучений пользуются эмпирическим правилом, согласно которому полимеры типа $\sim\text{CH}_2\text{—CHR}\sim$, т. е. содержащие водород у каждого С-атома, преимущественно сшиваются, тогда как для полимеров типа $\sim\text{CH}_2\text{—CRR}'\sim$, т. е. содержащих четвертичные С-атомы и $\sim\text{CX}_2\text{—CX}_2\sim$, (где X=галоген), преобладают деструктивные процессы:

Полимеры, преимущественно сшивающиеся под действием ионизирующих излучений

Полиэтилен	Поливинилпирролидон
Полипропилен	Натуральный каучук
Полистирол	Синтетические карбоцепные каучуки (за исключением бутилкаучука)
Поливинилхлорид	Полиамиды
Поливинилиденфторид	Полиуретаны
Поливинилацетат	Полиэтиленоксид
Поливинилалкиловые эфиры	Полиалкилсилоксаны
Полиакриловая кислота	Полиэфиры
Полиакрилаты	Фенолоформальдегидные смолы
Полиакриламид	Аминоформальдегидные смолы
Полиакрилонитрил	

Полимеры, преимущественно деструктурирующие под действием ионизирующих излучений

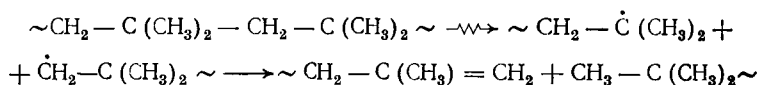
Политетрафторэтилен	Полиметакриламид
Политрифторхлорэтилен	Полиметакрилонитрил
Полиизобутилен	Бутилкаучук
Поли- α -метилстирол	Полисульфидные каучуки
Поливинилиденхлорид	Полиэтилентерефталат
Полиметакриловая кислота	Целлюлоза и ее производные
Полиметакрилаты	

Для некоторых полимеров (поливинилхлорид, полипропилен, полиэтилентерефталат и др.) возможны оба направления превращений, и существуют определенные условия для преимущественной реализации каждого из них. Например, поликарбонат при поглощенных малых дозах (20 кГр) ведет себя как сшивающийся полимер, а при больших дозах (100 кГр) — как деструктурирующий. Поливиниловый спирт обычно деструктурирует, а в присутствии воды — сшивается.

Итак, почему полимеры делятся на сшивающиеся и деструктурирующие? Что лежит в основе этого деления?

Были предприняты попытки объяснить эти явления с учетом энергии образования (разрыва) связей С—С (348,6 кДж/моль) и С—Н (413,7 кДж/моль). Сопоставление энергий этих связей позволяет предположить бóльшую вероятность разрыва главной цепи полимера, чем отрыва атомов водорода. Однако при облучении большинства полимеров в конечном счете преобладают процессы структурирования, обусловленные разрывом связей С—Н. Это кажущееся противоречие исчезает, если принять следующую схему процесса. В результате поглощения энергии излучения происходят одновременные разрывы связей С—С и С—Н. В случае сшивающихся полимеров значительная часть разорванных С—С-связей снова рекомбинирует и в итоге преобладают разрывы С—Н-связей.

В деструктурирующих полимерах быстрая рекомбинация разорванных концов цепи стерически затруднена, поэтому полимерные радикалы в результате реакции диспропорционирования стабилизируются с образованием двух устойчивых концевых групп, это фиксирует акт деструкции. Так, для полиизобутилена:



Наличие стерических затруднений в деструктурирующих полимерах подтверждается также пониженными значениями теплот полимеризации, вычисленными без учета стерических факторов $Q_{\text{выч}}$, по сравнению с экспериментальными $Q_{\text{экс}}$ соответствующих мономеров:

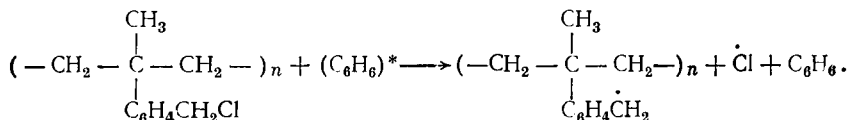
<i>Сшивающиеся полимеры</i>	$Q_{\text{экс}}$, кДж/моль	$Q_{\text{экс}} - Q_{\text{выч}}$, кДж/моль
Полиэтилен	92,4	0,0
Полиметилакрилат	79,8	4,2
Полистирол	71,4	8,4
<i>Деструктурирующие полимеры</i>		
Полиизобутилен	54,6	25,6
Полиметилметакрилат	54,6	26,0
Полн- α -метилстирол	37,8	37,8

Наличие стерических затруднений способствует также высокому выходу мономеров при пиролизе полимеров в вакууме.

Показанное выше различие между $Q_{\text{экс}}$ и $Q_{\text{выч}}$ для ряда полимеров (политетрафторэтилен, поливинилиденфторид и некоторые другие), однако, не выполняется. Например, теплота полимеризации тетрафторэтилена, образующего типично деструктурирующий полимер, 163 кДж/моль почти вдвое выше, чем у метилакрилата, образующего сшивающий полимер. К сожалению, имеющиеся в настоящее время теории и гипотезы не

позволяют однозначно предсказать для всех полимеров преимущественное направление развития процесса радиационных превращений — сшивания или деструкции — в зависимости от их строения.

В 80-е годы появились работы, расширяющие возможности направленного регулирования радиационных превращений полимеров, в которых предложены пути, позволяющие сшивать типично деструктирующие полимеры и деструктировать типично сшивающиеся. Например, найдены условия, при которых полистирол деструктирует, а поли- α -метилстирол сшивается. Это используется на практике при изготовлении резистов для микроэлектроники (см. раздел 5.3.12). Чтобы превратить сшивающийся полимер в деструктирующий, необходимо создать специфические условия, способствующие образованию радикального КПЗ полимер — галоген. Для полистирола проводят реакцию в растворителях типа галогеналканов (CCl_4 , CHCl_3) и в присутствии кислорода воздуха. Чтобы превратить деструктирующий полимер в сшивающийся, необходимо его химически модифицировать, например, в поли- α -метилстирол ввести хлорметильную группу, образующую в растворе бензола при действии ионизирующего излучения бензильный радикал за счет взаимодействия с возбужденной молекулой бензола в синглетном состоянии:



И это далее обеспечивает протекание исключительно реакции сшивания в таком растворителе, как, например, бензол, или даже в твердых пленках.

3.1. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПУТЕМ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Прививочная полимеризация представляет собой химическую модификацию макромолекул путем формирования на них ответвляющихся цепей из мономеров иного типа, в результате чего образуются привитые сополимеры. Исходные полимеры (или материалы), предназначенные для модификации прививкой, называют *подложкой*.

Привитые сополимеры сочетают характерные свойства соответствующих гомополимеров, в то время как статистические сополимеры обычно проявляют усредненные свойства обоих гомополимеров.

Прививочную полимеризацию можно осуществлять не только с одним мономером, но с двумя и более. Именно этот вариант называют *прививочной сополимеризацией* в отличие от

прививочной полимеризации, когда прививается один мономер. За рубежом все привитые полимеры называют сополимерами, а процесс прививки, в том числе и одного мономера, — сополимеризацией.

Прививочная полимеризация — это один из наиболее перспективных современных методов модификации различных полимеров и полимерных (а также минеральных) материалов. Радиационно-химический метод инициирования — часто практически более легкий путь получения привитых сополимеров, чем обычный химический метод, при этом оба метода сравнимы по стоимости.

Радиационно-химический метод более универсален, так как может быть использован для генерирования любых активных центров и получения для любых подложек желаемых комбинаций полимеров и материалов; этим методом можно успешно осуществлять как поверхностную, так и объемную прививку. Другие преимущества радиационной полимеризации (отсутствие операций по удалению катализаторов, проведение процесса в широком температурном интервале, простота регулирования скорости мощностью дозы и т. д.) также могут быть отнесены и к прививке. В настоящее время почти для половины известных привитых сополимеров разработаны рациональные радиационные методы получения.

Степень прививки Y (в %) определяют по формуле:

$$Y = 100 (a/b),$$

где a — масса привитых цепей; b — масса исходного полимера (подложки).

Общее число привитых цепей, образованных на 1 г исходного полимера, X равно:

$$X = 6,24 \cdot 10^{13} DG_{\text{пр}}/100,$$

где D — поглощенная доза, сГр; $G_{\text{пр}}$ — радиационно-химический выход образования привитых цепей на 100 эВ поглощенной энергии.

Поэтому:

$$Y = \frac{6,24 \cdot 10^{13} DG_{\text{пр}}}{100} \frac{\bar{M}_n^{\text{пр}}}{N_A} \cdot 100,$$

где $\bar{M}_n^{\text{пр}}$ — среднечисленная молекулярная масса привитых цепей; N_A — число Авогадро.

Отсюда:

$$G_{\text{пр}} = YN_A / (6,24 \cdot 10^{13} \bar{M}_n^{\text{пр}}).$$

$G_{\text{пр}}$ сравним (по крайней мере в порядке значений) с G_R соответствующих полимерных подложек.

Расчет радиационно-химического выхода прививки по расходу мономера $G_{(-M)}$ (в моль/100 эВ) проводят по формуле:

$$G_{(-M)} = \frac{100N_A \Delta \Pi}{6,24 \cdot 10^{13} Dm (\Pi_0 + \Delta \Pi) \rho},$$

где $\Delta\P$ — масса привитого слоя, г; D — поглощенная доза, сГр; m — молекулярная масса мономера; Π_0 — масса полимера до прививки (подложки), г; ρ — плотность полимера, г/см³.

Значение $G_{(-m)}$ для реальных процессов прививки колеблется в широких пределах в зависимости от природы подложки и доходит до 10^5 .

Так как во многих случаях наряду с привитым полимером образуется гомополимер, не связанный с подложкой, процесс прививки характеризуется также эффективностью. Под *эффективностью прививки* понимают отношение привитого полимера к общему количеству образовавшихся полимерных продуктов. Т. е. в отсутствие гомополимеризации эффективность прививки равна единице.

3.1.1. Методы прививочной полимеризации

Прямой метод заключается в совместном облучении полимера и мономера или набухшего в мономере полимера. Прямая прививка отличается высоким радиационно-химическим выходом. Однако одновременное образование гомополимера приводит к нецелесообразному расходу прививаемого мономера и осложняет выделение чистого привитого сополимера. Для подавления гомополимеризации добавляют малые количества солей, например FeSO_4 , к раствору мономера, в котором набухает полимер (пленка, волокно и т. п.).

Прививка на основе пост-эффекта менее эффективна, чем прямая прививка. Однако процесс протекает более избирательно с преимущественным образованием привитого сополимера. В этом случае сначала облучают индивидуальный полимер, а после окончания облучения начинают прививку, приводя в контакт облученный полимер и прививаемый мономер в жидкой или газовой фазе. Выход прививки зависит от эффективности стабилизированных радикалов. Процесс проводят в вакууме, инертной среде или на воздухе; в последнем случае имеет место образование перокси-радикалов.

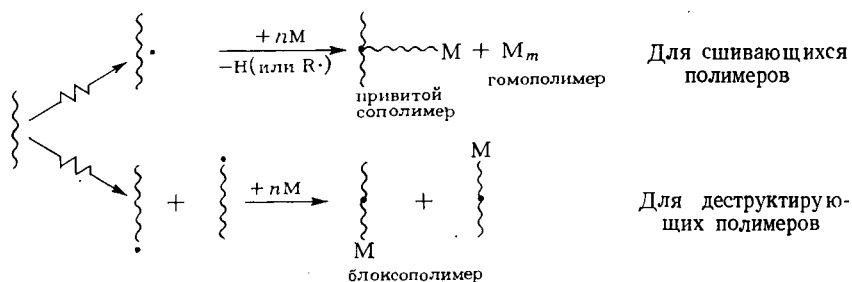
Каждый метод прививочной полимеризации включает процессы, которые характеризуются различным состоянием системы полимер — мономер. По этому признаку различают несколько видов прививочной полимеризации: 1) полимер и мономер растворены в общем растворителе (иногда роль растворителя выполняет сам мономер); 2) мономер растворен в полимере; 3) полимер погружен в жидкий мономер или его раствор; 4) полимер находится в среде паров мономера или мономера в газообразном состоянии.

Первые два вида характерны только для прямого метода радиационной прививочной полимеризации, остальные виды могут быть реализованы как при прямом методе, так и методе, основанном на пост-эффекте.

3.1.2. Механизм и кинетика прививочной полимеризации

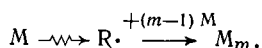
Хотя в принципе прививочная полимеризация может протекать как по радикальному, так и ионному механизму, чаще всего реализуется в обычно выбираемых для прививки условиях радикальный механизм.

Прививка по радикальному механизму. В случае прямого метода прививка протекает по следующей схеме:



Реакции, приводящей к блоксополимерам, обычно легко удастся избежать, так как для разрушения необходимы гораздо более высокие дозы, чем для отрыва Н или группы атомов от главной цепи полимера, а для прививки всегда применяют небольшие поглощенные дозы. Поэтому показанное на схемах (выше и ниже) образование блоксополимера имеет лишь теоретическое значение.

Одновременно радиализуется мономер М, происходит образование гомополимера M_m :



Образование привитого сополимера и гомополимера можно характеризовать соотношением радиационно-химических выходов G_R^M и G_R^H . При $G_R^M \ll G_R^H$ выход гомополимера незначителен.

Если прививку осуществляют в пост-эффекте в инертной среде или вакууме, радикалы полимерной природы стабилизируются и прививка протекает по приведенной выше схеме. Прививаемый мономер следует добавлять к полимеру-подложке по-возможности сразу же после радиационной обработки последнего, чтобы обеспечить максимальное сохранение накопленных в ходе облучения радикалов.

При предварительном облучении подложки на воздухе прививка протекает на перокси-группах, генерированных в полимере излучением (см. схему I на стр. 134).

Гомополимеризация при этом практически не имеет места, разве что она может быть вызвана передачей цепи на мономер или термическим иницированием.

Если при пероксидировании полимера образуются гидропероксиды, процесс развивается по схеме II (см. стр. 134).

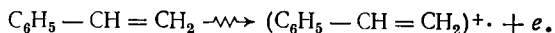
Обычно при термическом распаде одной макромолекулы гидропероксида образуется по одной макромолекуле привитого сополимера и гомополимера.

Следует заметить, что в привитых сополимерах, образующихся в присутствии кислорода, т. е. по двум последним схемам, привитые цепи присоединяются к подложке через кислород. Это используют для определения числа и ММР привитых цепей к полимерам, проводя гидролитический отрыв привитых цепей по кислородному мостику.

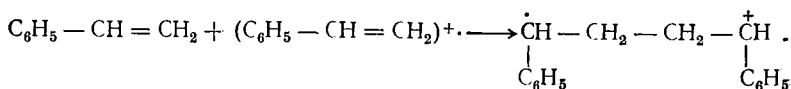
Прививка по ионному механизму. Прививку по ионному механизму можно проводить только при использовании весьма чистых и тщательно высушенных мономеров в условиях, типичных для ионного процесса, предотвращая ингибирование катионных или анионных центров. Преимущества радиационной ионной прививки заключаются в большой скорости реакции, а это позволяет снизить поглощенную дозу, необходимую для прививки, и в возможности прививки мономеров, полимеризующихся исключительно по ионному механизму.

Примером прививки, протекающей по *катионному механизму*, может служить получение привитого сополимера стирола к полиэтилену. Стирол в этом случае подвергают осушке специально приготовленным силикагелем до остаточной влажности 10^{-6} — 10^{-7} %. Процесс протекает, вероятно, по следующей схеме.

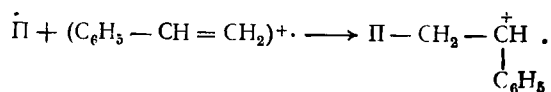
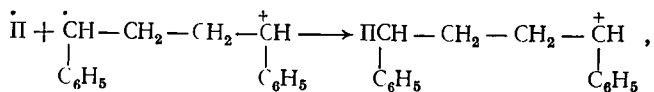
1. Образование катион-радикала:



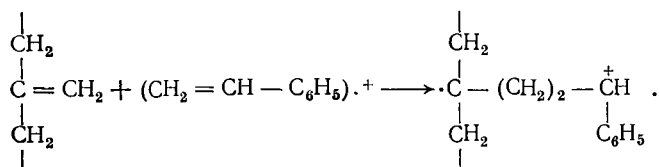
2. Образование димера:



3. Присоединение димера или мономера радикальным концом к радикалам $\dot{\text{P}}$, образовавшимся при облучении полимера:

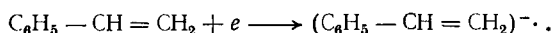


4. Винильные или винилиденовые группы полиэтилена могут способствовать прививке по реакции:

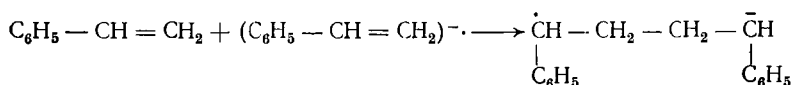


Если же в реакционной среде создаются условия для стабилизации свободного электрона, например, при проведении прививки в электронодонорном растворителе, то процесс может протекать по *анионному механизму*.

1. Образование анион-радикала:



Образование димера:



Далее рост цепи протекает по карбанионному механизму.

Наличие ион-радикалов стирола доказано методом импульсного радиолиза.

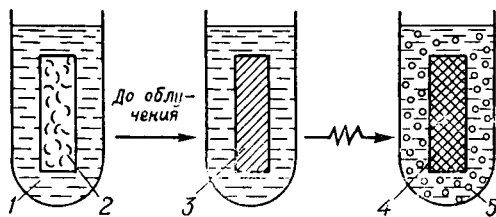
Рост цепи при ионной прививке происходит без противоиона, поэтому можно говорить о свободноионной прививочной полимеризации.

Признаки радикального или ионного механизма прививочной полимеризации в принципе те же, что и для соответствующих процессов гомополимеризации (см. раздел 2.1.6.).

О механизме прививки можно судить по действию селективных ингибиторов, подавляющих активные центры растущих прививаемых цепей радикальной или ионной природы. Достоверным признаком механизма прививки является характер зависимости состава привитых сополимерных цепей от состава полимеризуемой бинарной смеси мономеров. Положительная энергия активации типична для радикального процесса, отрицательная или близкая к нулю — для ионного. Эта величина должна быть определена в кинетической области, из начальных участков кинетических кривых, когда реакция прививки не осложнена легко протекающими в этом случае диффузионными процессами.

Для прививочной полимеризации, как и для радиационной полимеризации вообще, не выявлена корреляция механизма прививки и экспоненты по мощности поглощенной дозы. Поэтому судить о механизме прививки по порядку мощности дозы нельзя.

а



б

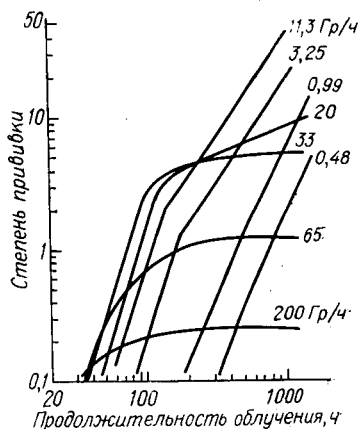
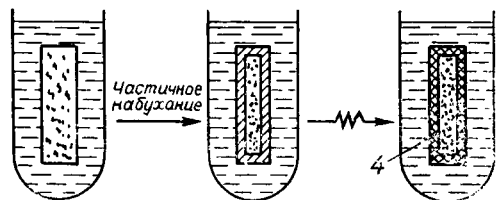


Рис. 3.1. Схема объемной (а) и поверхностной (б) прививки мономера к полимерной пленке, помещенной в его раствор, в атмосфере аргона (по данным А. Хенглейна): 1 — раствор мономера М; 2 — полимерная пленка П; 3 — полная диффузия мономера в пленку; 4 — привитой сополимер; 5 — гомополимер M_m

Рис. 3.2. Влияние мощности поглощенной дозы на степень прививки (в %) стирола к политетрафторэтилену (по данным А. Шапиро)

Кинетика прививочной полимеризации сложнее, чем кинетика гомополимеризации. В случае прививки необходимо учитывать диффузионный фактор, так как система гетерогенна или обладает повышенной вязкостью. Наибольшее различие отмечено для константы скорости обрыва цепи k_o . В зависимости от растворимости полимера, диффузии мономера в полимер, мощности поглощенной дозы излучения прививка может происходить на поверхности полимерного образца или во всем его объеме. Таким образом, различают *поверхностную* и *объемную прививку*.

Схема объемной прививки представлена на рис. 3.1, а. Полимерная пленка П до облучения набухает в мономере М или его растворе. После полной диффузии мономера и его равномерного распределения в объеме пленки систему подвергают радиационной обработке γ -излучением. При этом происходит прививка цепей из мономера М к полимеру П и образуется привитой сополимер. Отметим, что в растворе, где находится мономер М, параллельно возникает гомополимер M_m .

Схема поверхностной прививки представлена на рис. 3.1, б. Полимерная пленка помещена в мономер или его раствор и до облучения частично набухает. Затем систему подвергают радиационной обработке. Привитой сополимер образуется только в приповерхностном слое, а внутренняя часть пленки остается незатронутой. Толщину привитого слоя можно регулировать как

длительностью предварительного набухания, так и мощностью поглощенной дозы.

Уравнение скорости прививочной полимеризации включает концентрацию мономера в объеме полимера C , коэффициент диффузии мономера D и константы скорости отдельных стадий полимеризации:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_p (v_{\text{ин}}/k_0)^{0,5} C,$$

где $v_{\text{ин}} = G_R M \dot{D}$ [M].

Первый член этого уравнения отражает скорость диффузии мономера в объем полимера (на расстояние x), а второй — скорость прививки.

На рис. 3.2 показано влияние мощности поглощенной дозы на скорость прививки стирола к политетрафторэтилену. При малых значениях мощности дозы (0,48—11,3 Гр/ч) скорость диффузии мономера в первоначально образовавшийся на поверхности слой привитого сополимера больше скорости полимеризации, что способствует постепенному распространению прививки на весь объем полимерной подложки. Для этого периода характерна линейная зависимость количества привитого мономера от продолжительности радиационной обработки. При мощности дозы выше 11,3 Гр/ч на скорость прививки начинает оказывать влияние диффузионный фактор, скорость прививки падает, нарушается линейная зависимость.

3.1.3. Прививка из газовой фазы

Весьма интересным является способ прививки из газовой фазы, который осуществляется как по прямому методу, так и в пост-эффекте. В этом случае обеспечивается наибольшая избирательность прививки и до минимума снижается образование гомополимера из прививаемого мономера, благодаря тому что масса газообразного мономера мала и энергия поглощается преимущественно твердой подложкой. К достоинствам прививки из газовой фазы относится также возможность сохранения морфологической структуры подложки, так как процесс развивается в основном на поверхности. Это особенно важно для модификации кристаллических высокоориентированных волокон, пленок, когда требуется сохранить свойства, обусловленные надмолекулярной структурой полимерной основы, и в то же время придать путем прививки новые свойства (адгезионные, электрические и пр.).

Этим способом можно модифицировать различные подложки как полимерные, так и неорганические: оксиды магния, бериллия, циркония, алюминия, карбонат кальция, аэросил, силикагель, стекловолокно. Вероятно, при радиационной обработке

Таблица 3.1

Влияние структуры волокон на адсорбцию метилметакрилата и его радиационную прививку

Волокно	Удельная поверхность, мг/г	Объем пор, см ³ /г	Степень адсорбции, %	Степень прививки при поглощенной дозе 72 кГр, %
Капрон				
Не обработанный	36	0,014	1,0	1,9
Обработанный ди-хлорэтаном	275	0,065	3,8	3,8
Обработанный бензолем	350	0,076	4,0	5,5
Лавсан				
Не обработанный	40	0,010	2,7	1,6
Обработанный бензолем	51,8	0,012	3,9	1,9
Обработанный дихлорэтаном	226	0,110	11,0	4,9

на поверхности подложки появляются дополнительные активные центры, мигрирующие из объема.

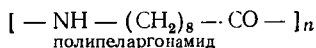
О прививке судят по наличию химической связи между подложкой и прививаемой цепью. Для минеральной подложки это трудно установить экспериментально.

Общие кинетические закономерности прививки из газовой фазы близки к таковым для радикальной радиационной полимеризации. При газофазной прививке концентрацию мономера на поверхности подложки определяют из зависимости давления паров от адсорбции, которая, в свою очередь, определяется структурными характеристиками (удельной поверхностью и пористостью) подложки (табл. 3.1). Следует отметить, что ориентация волокон при их обработке растворителями не меняется, поэтому влияние растворителей сказывается лишь на поверхности и в аморфных областях волокон.

Поверхностный характер процесса прививки при использовании полимерных подложек позволяет получать двухслойные материалы, внутренним слоем которых является исходный полимер, а внешним — привитой сополимер.

Образование упорядоченных привитых цепей. При прививочной газофазной сополимеризации можно получать привитые стереорегулярные цепи. Это типичный случай матричной полимеризации, поскольку на поверхности твердой облучаемой подложки могут быть созданы условия для ориентированной адсорбции полярных мономеров по отношению к полярной поверхности адсорбента. Если хотя бы один из мономеров избирательно адсорбируется на функциональных (амидных) группах полимерной ориентированной подложки, образуется привитая сополимерная цепь с регулярным распределением мо-

номерных звеньев, заданным подложкой. Например, к вытянутому полиамидному волокну или пленке следующего состава



прививали винилиденхлорид (ВДХ) и акриловую кислоту (АК). Методом ЯМР ^{13}C , а также по дихроизму ИК-спектров были исследованы образцы радиационно-привитого сополимера в сравнении со статистическим сополимером ВДХ и АК, полученным обычной сополимеризацией в массе. В радиационно-привитом сополимере расположение звеньев АК отвечает связям $-\text{NH}-\text{CO}-$ в полиамидной подложке и совершенно отсутствует последовательность звеньев АК—АК, обязательная для статистического сополимера. В случае же прививки к неполярному полимеру—полиэтилену (модель неполярного участка полиамида) отмечено только наличие привитых цепей из звеньев ВДХ.

Таким образом, при газофазной радиационной прививке смеси мономеров к подложке с полярными и неполярными участками вначале происходит избирательная (в соответствии с полярностью или неполярностью прививаемого мономера и участка цепи подложки) адсорбция газообразных мономеров твердой подложкой, а затем упорядоченное формирование прививаемой цепи с заданной последовательностью чередования мономерных звеньев.

3.1.4. Сенсibilизация радиационной прививки

Для интенсификации процесса радиационной прививки используют различные сенсibilизаторы. Сенсibilизаторы прививочной полимеризации вызывают: 1) набухание полимерной

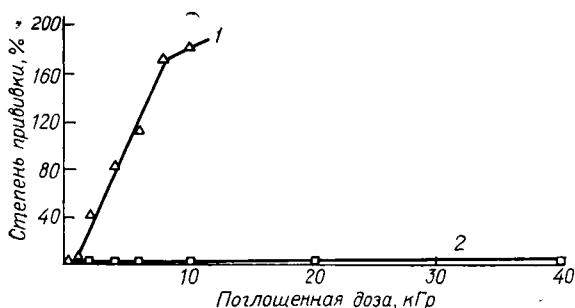
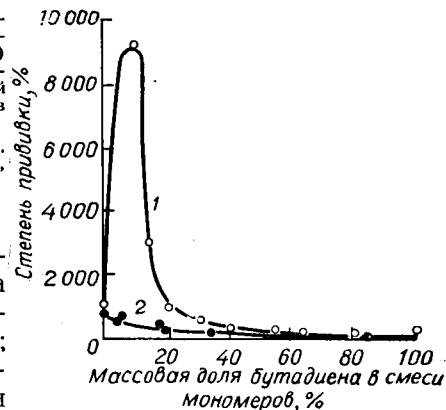


Рис. 3.3. Сенсibilизация водой радиационной прививки метилметакрилата к вискозному волокну (по данным Р. Хуанга):

1 — с добавкой 0,3 мл воды; 2 — без добавки воды

Рис. 3.4. Сенсибилизация метанолом радиационной прививки смеси стирола и бутадиена к полярному (1) и неполярному (2) волокнам, в зависимости от природы полимерной подложки. Мощность поглощенной дозы 0,985 мГр/ч, концентрация мономеров 50% (по данным И. Сакурада):

1 — волокно из поливинилового спирта, 12 кГр, 40°C; 2 — волокно из полиэтилена, 15 кГр, 30°C



подложки и облегчение диффузии прививаемого мономера в полимер; 2) передачу энергии возбуждения к подложке; 3) передачу заряда после захвата протона от подложки при ионном механизме прививки.

Облегчение диффузии мономера в полимерную подложку — основной эффект сенсибилизации прививки — достигается введением добавок или осуществлением процесса в различных средах. Вода, метанол, некоторые амины, аминокислоты, пары уксусной кислоты, вызывая набухание полимера-подложки, разрушают его структуру и способствуют проникновению прививаемого мономера к активным центрам макромолекул в объеме. Так, прививку ММА к вискозе сенсибилизирует добавление воды (рис. 3.3). Вода вызывает резкое набухание подложки. Такого же влияние метанола на прямую прививку пентафторстирола к нейлоновой пленке. Максимум прививки отмечен при добавлении 40% метанола.

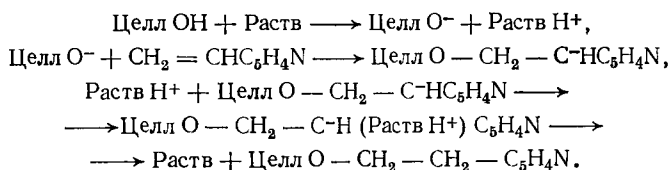
При прямой прививке двух мономеров также отмечена сенсибилизация метанолом, которая проявляется в зависимости от природы полимерной подложки (рис. 3.4). Так, осуществление прививки смеси стирола и бутадиена к полярному поливинилспиртовому волокну в 50%-ном растворе метанола резко повышает эффективность прививки — максимум на кривой 1 (см. рис. 3.4). Реакция протекает в набухшем волокне (в геле). При этом решающее значение имеет соотношение мономеров в смеси (содержание бутадиена 3—22%), а не их концентрация. Полиэтилен же не набухает в метаноле, поэтому метанол не сенсибилизирует прививку стирола и бутадиена к полиэтиленовому волокну (кривая 2).

Ниже показано сенсибилизирующее влияние растворителей на радиационную прививку 2-винилпиридина к целлюлозе (объемная концентрация мономеров 30%, поглощенная доза γ -излучения ^{60}Co 50 кГр, мощность дозы 1 кГр/ч, в азоте):

	Степень прививки, %
2,2,2-Трифторэтанол	0,5
Нитробензол	1,6

Ацетонитрил	2,8
Пирролидин	10,0
Метанол	26,0
Этанол	27,0
Диметилформамид	32,8
Пиридин	35,0
Этилендиамин	38,0
Диметилацетамид	43,7
2-Аминоэтанол	55,3
2-Метиламиноэтанол	67,6
N-Метилэтилендиамин	88,8

Растворитель в этом случае не только облегчает диффузию мономера в полимер, вызывая его смачивание и набухание, но и акцептирует протоны, обеспечивая перенос заряда по схеме:

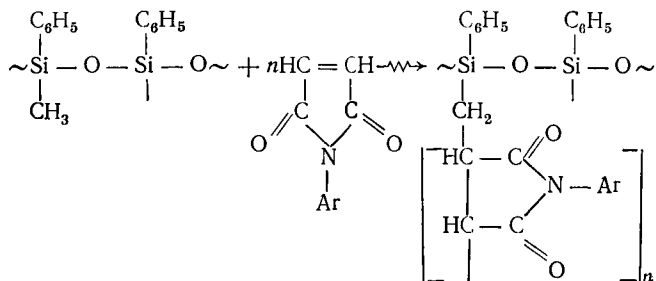


Таким образом, в этом случае благодаря растворителю в соответствующих условиях, когда удалены ионные ингибиторы, процесс протекает по ионному механизму.

3.1.5. Свойства привитых сополимеров

Привитые сополимеры сочетают свойства соответствующих гомополимеров. Это хорошо видно на примере прочности двухслойного волокна, полученного прививкой акрилонитрила к полиэтилену (рис. 3.5). Привитой сополимер выдерживает нагрузку при нагревании до 240 °С, в то время как полиэтилен разрушается около 100 °С.

Радиационные имидополисилоксаны — продукты прививки на полисилоксан имидов малеиновой кислоты — по тепло- и термостойкости занимают промежуточное положение между соответствующими гомополимерами:



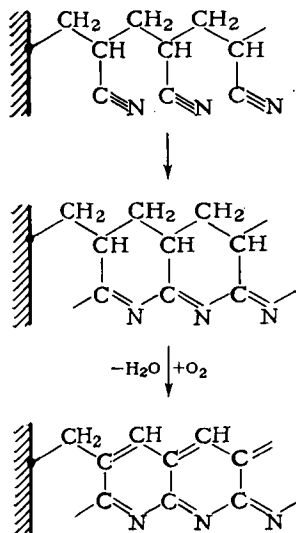
Так, температура размягчения привитого сополимера РИПС-1 (продукта прививки *N-n*-толилмалъимида к полиметилфенилсилоксану) 113°C, а гомополимеров: полиметилфенилсилоксана 69°C, поли-*N-n*-толилимиды малеиновой кислоты 310°C.

Прививкой акрилонитрила к стекловолокну (из газовой фазы при 80°C) и последующей термообработкой (300—500°C) можно получать материалы с полупроводниковыми* свойствами:

Степень прививки, %	5	10	20
Удельная электрическая проводимость при 50°C, См/м	$1 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$

Такой полупроводниковый конструкционный материал доступен, обладает хорошими механическими свойствами.

При термообработке на воздухе привитого к стекловолокну полиакрилонитрила с последним происходят следующие процессы:



Образуется привитой к стекловолокну лестничный полимер с конденсированными кольцами.

Прививкой может быть повышена радиационная стойкость полимерных материалов (рис. 3.6). Так, корд, применяемый для радиационно-вулканизуемых шинных изделий, должен обладать радиационной стойкостью. Обычный корд (из капрона, кривая 1) нестойк. Но достаточно привить к нему 5% стирола,

* Удельная электрическая проводимость диэлектриков 10^{-6} — 10^{-8} См/м, полупроводников 10^{-8} — 10^{-1} См/м, проводников выше 10^{-1} См/м.

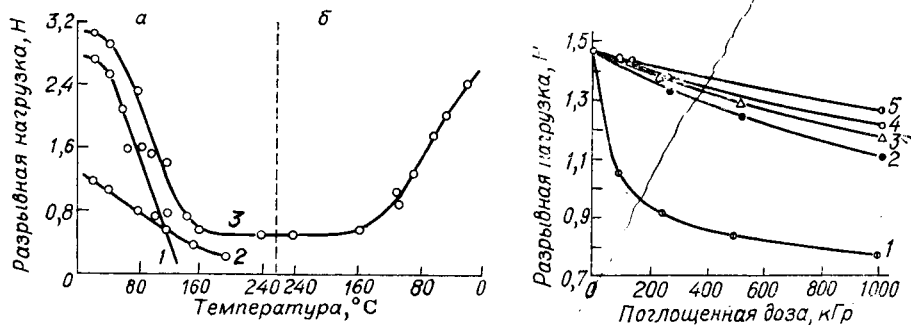


Рис. 3.5. Зависимость от температуры прочности двухслойного волокна, полученного прививкой акрилонитрила (49%) к полиэтилену (по данным Б. Л. Цетлина): а — стадия нагревания; б — стадия охлаждения; 1 — исходное полиэтиленовое волокно; 2 — полиакрилонитрильное волокно нитрон; 3 — двухслойное привитое волокно

Рис. 3.6. Зависимость от поглощенной дозы излучения прочности капронового корда, модифицированного прививкой (по данным З. Н. Тарасовой): 1 — исходный корд; 2, 3 — корд с 6% привитого акрилонитрила; 4, 5 — корд с 5% привитого стирола; 2, 4 — обработка на источнике γ -излучения ^{60}Co ; 3, 5 — обработка на ускорителе электронов

как его радиационная стойкость существенно повышается. Защита от воздействия радиации обеспечивается введением фермильных ядер (см. разделы 4.1 и 4.2).

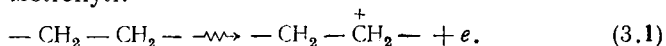
3.2. СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Вулканизация каучуков, сшивание полиолефинов, отверждение лакокрасочных покрытий и компаундов — все это синонимы *структурирования*, т. е. образования сшитых, трехмерных структур из исходных макромолекул. Когда происходит сшивание, образуется гель. В отличие от него, золь — это растворимая фракция полимера (макромолекулы линейной или разветвленной формы).

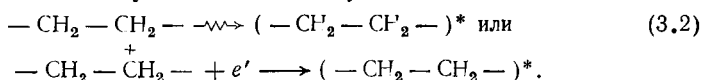
3.2.1. Основные закономерности и механизм структурирования

Рассмотрим механизм структурирования на примере полиэтилена. При облучении в нем могут протекать следующие реакции.

Ионизация молекул:

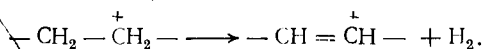


Образование возбужденных молекул:

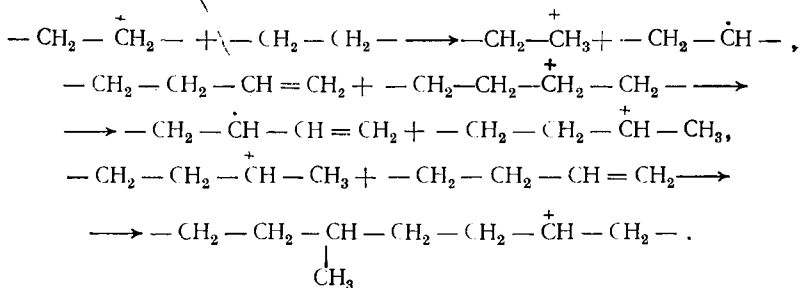


Далее возможны ион-молекулярные реакции и различные реакции с участием радикалов.

1. Появление ненасыщенности:



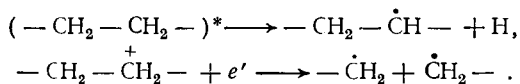
2. Другие реакции:



Следует отметить, что образование поперечных связей путем ион-молекулярных реакций является предметом дискуссий, так как этому нет прямых экспериментальных доказательств.

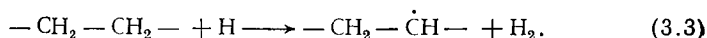
Реакции образования свободных радикалов и участие их в процессе сшивания.

1. Образование свободных радикалов в результате распада возбужденных (3.2) и ионизированных (3.1) молекул:

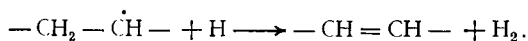


В свою очередь наличие атомарного водорода, двойных связей и свободных радикалов является причиной следующих химических реакций.

2. Образование радикала и молекулярного водорода:

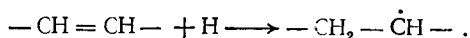


3. Образование *транс*-виниленовых групп:

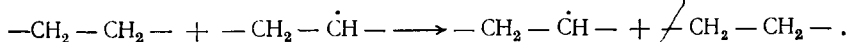


Содержание *транс*-виниленовых групп в полиэтилене растет линейно с ростом поглощенной дозы. Заметим, что *цис*-виниленовые группы образуются в ничтожном количестве, в основном при облучении полиэтилена в расплавленном состоянии. Вероятно, зигзагообразная конформация цепи полиэтилена в высококристаллическом образце (~75%) не способствует образованию *цис*-формы.

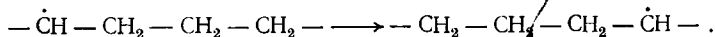
4. Образование алкильного радикала:



5. Передача радикального центра в результате обменной реакции:

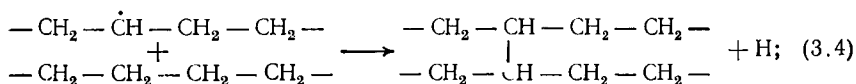


6. «Эстафетная» передача радикального состояния вдоль цепи:

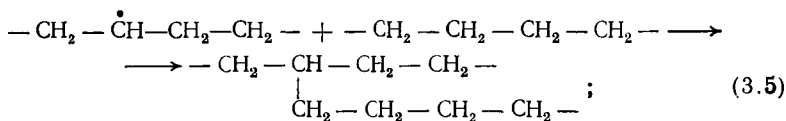


7. Взаимодействие радикала с полимерной цепью, приводящее к:

а) сшиванию



б) разветвлению

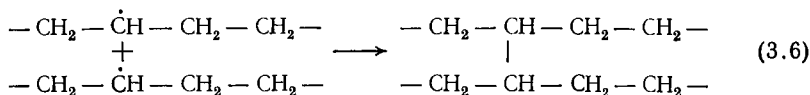


в) циклизации с учетом реакций (3.4) и (3.5), которая имеет место при 150—200 °С;

г) стабилизации одной цепи, разветвлению другой



8. Рекомбинация двух макрорадикалов, приводящая к сшиванию, разветвлению, образованию более длинных макроцепей или циклизации:



Кроме указанных выше основных реакций, возможно также:

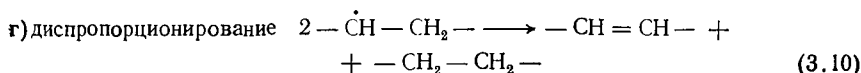
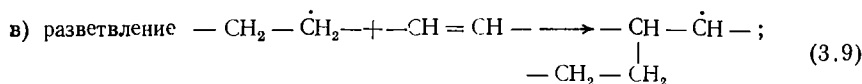
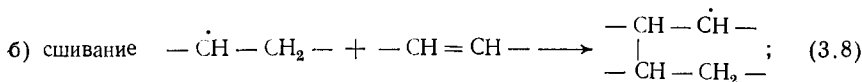
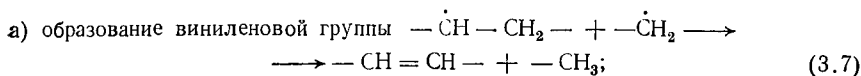


Таблица 3.2

Радиационно-химические выходы основных реакций при действии γ -излучения на полиэтилен в вакууме при различных температурах

Радиационно-химический выход G	30 °C	90 °C	150 °C	200 °C
Сшивания	0,76	1,44	4,55	5,06
Деструкции	0,77	1,34	5,87	6,51
H_2	2,79	3,27	3,18	3,64
<i>транс</i> -Виниленовых групп	2,04	2,00	1,83	1,93
Винильных групп	0,00	0,00	0,00	0,00
Винилиденовых групп	0,00	0,00	0,00	0,00
Метильных групп	0,00	0,00	9,05	9,72
Циклизации	0,00	0,00	1,33	1,51
Реакции (3.3)	0,75	1,27	1,35	1,71
Реакции (3.5)	1,52	2,61	2,69	3,30
Реакции (3.6)	0,00	0,00	4,53	4,92

Реакции (3.7) — (3.9) проходят в очень малой степени, так как группы $—CH=CH—$ и $—CH_3$ образуются по реакции (3.7), но с разными радиационно-химическими выходами при одинаковой температуре (табл. 3.2). Диспропорционирование по реакции (3.10) также мало вероятно.

Различные элементы микроструктуры в облученном полиэтилене фиксируют по данным ИК- и УФ-спектроскопии (табл. 3.3).

Размер макромолекулы влияет на ее склонность к радиационному сшиванию. Чем выше молекулярная масса сшиваемого полимера, тем ниже необходимая поглощенная доза.

Контролируют процесс радиационного сшивания теми же методами, что и традиционное сшивание. Используют золь-гель-

Таблица 3.3

Спектральные данные, свидетельствующие о структуре групп в облученном полиэтилене

Структурная группа	ИК-Спектроскопия		УФ-Спектроскопия	
	λ , cm^{-1}	ϵ , $M^2/моль$	λ , nm	ϵ , $M^2/моль$
$—CH=CH_2$	910	15,3; 12,2		
$—CH=CH—$ (<i>транс</i>)	964	16,9		
$RR'C=CH_2$	885	12,9		
$—CH=CH—CH=CH—$	990	36,0	236	2500
$—(CH=CH)_3—$			274	4180
$—(CH=CH)_4—$			310	5890
$—\dot{C}H—CH=CH—$	943	13,3		
$—\dot{C}H—(CH=CH)_2—$	943	22,2	285	2900
$—CH_2—\dot{C}H—CH_2—$			215	180

анализ, ЯМР, динамические механические испытания (релаксацию), дифференциальный термический анализ, диэлектрическую спектроскопию полимеров, метод диэлектрических потерь и поляризации.

3.2.2. Методы определения радиационно-химического выхода сшивания

Методы определения эффективности радиационно-химического сшивания полимеров основаны на кинетической теории высокоэластичности и теории образования сеток. Эти методы подразделяются по измеряемым величинам на четыре группы. Измеряемыми величинами являются: 1) молекулярная масса исходного полимера и содержание золь (или гель)-фракции в облученном полимере; иногда молекулярная масса золь-фракции; 2) равновесное набухание радиационно-сшитых образцов; 3) зависимость напряжение — деформация; 4) релаксация напряжения.

Применяя эти методы на практике, необходимо учитывать, что они имеют значительные ограничения, сказывающиеся на степени их точности. Ниже приведены наиболее важные ограничения:

1. Кинетическая теория высокоэластичности предусматривает наличие идеальной пространственной сетки и не учитывает дефектности реальных сеток.

2. Эта теория справедлива только для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, т. е. в температурной области, превышающей $T_{пл}$ кристаллической фазы.

3. Предполагается, что образование и разрыв химических связей при радиационной обработке полимеров происходит по вероятностному закону. Однако в реальных условиях сшивки в кристаллических и аморфных областях полимера распределяются по-разному.

4. Определение плотности сетки обычно проводят при комнатной или более высокой температуре. При этом в полимере могут быть обнаружены структурные изменения, не только вызванные действием излучения при более низкой температуре, но и появившиеся при разогреве полимера.

5. Учет радиационных пост-эффектов, связанных с проникновением реакционных частиц в объем полимера, чаще всего затруднен.

В результате определение абсолютных значений $G_{сш}$ и G_d связано с ошибками. Поэтому экспериментально найденные значения $G_{сш}$ и G_d обычно используются только для качественных сравнительных оценок.

Золь-гель-анализ. Этот метод основан на определении содержания золь- или гель-фракции в облученном полимере и поглощенной дозы гелеобразования D_g . Проводят экстракцию раст-

воримой части (золя) до достижения постоянной массы геля. D_r определяют экстраполяцией на нулевое содержание геля. Радиационно-химический выход сшивания вычисляют по уравнению Чарлзби:

$$G_{\text{сш}} = 0,96 \cdot 10^5 / (D_r \bar{M}_w),$$

где $\bar{M}_w$ — среднемассовая молекулярная масса исходного полимера; D_r в кГр.

$G_{\text{сш}}$ выражают числом мономерных звеньев полимера, сшитых при поглощении 100 эВ энергии. Так как необходимое условие сшивания — это возникновение как минимум одной сшивки на каждую макромолекулу, часто пользуются величиной $G'_{\text{сш}}$ — выход числа поперечных связей, сшивающих два звена, на 100 эВ (выход сшивок):

$$G'_{\text{сш}} = 0,48 \cdot 10^5 / (D_r \bar{M}_w).$$

Расчет справедлив, если: а) $G_{\text{сш}}$ не зависит от дозы; б) распределение сшивок в образце случайно; в) отсутствует деструкция; г) молекулярно-массовое распределение при облучении не изменяется; д) в полимере отсутствуют активные вещества, способные реагировать с продуктами радиолитического разложения.

Для характеристики процесса радиационного сшивания кроме $G_{\text{сш}}$ используют также индекс сшивания γ — число сшитых звеньев, приходящееся на «среднечисленную исходную молекулу», — и коэффициент сшивания δ — число сшитых звеньев, приходящееся на «среднемассовую исходную молекулу». Эти понятия были введены А. Чарлзби при разработке теории сеток применительно к радиационному сшиванию; γ и δ зависят от ММР полимера. Для монодисперсной системы, т. е. в случае предельно узкого ММР, $\gamma = \delta$; для очень широкого ММР $\gamma/\delta = 0$, а для наиболее вероятного ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$) $\gamma = \delta/2$.

Если s — доля золя, т. е. растворимой фракции облученного полимера, определяемая как $s = 1 - g$, где g — доля геля, т. е. нерастворимой фракции, то для наиболее вероятного исходного ММР соотношение между s и γ или δ таково:

$$s + s^{0,5} = 1/\gamma = 2/\delta.$$

В случае исключительно сшивающихся полимеров, для которых исходное ММР равно 2, зависимость $s + s^{0,5}$ от поглощенной дозы выражается прямой линией (рис. 3.7). При отсутствии структурирования (т. е. когда $g = 0$) $s + s^{0,5} = 2,0$, а $\delta = 1$, что соответствует минимальному сшиванию, необходимому для начального образования геля. Практическая возможность определения геля появляется при $\delta > 1$. Для других типов ММР графическая зависимость отклоняется от прямой (см. рис. 3.7), экстраполяция прямолинейных участков (при больших поглощенных дозах) приводит к началу координат.

Данные золь-гель-анализа в совокупности с молекулярной массой исходного полимера могут быть использованы для расчета молекулярной массы цепи между узлами сетки M_c , а следовательно, и числа цепей сетки ν_c ($\nu_c = 1/M_c$).

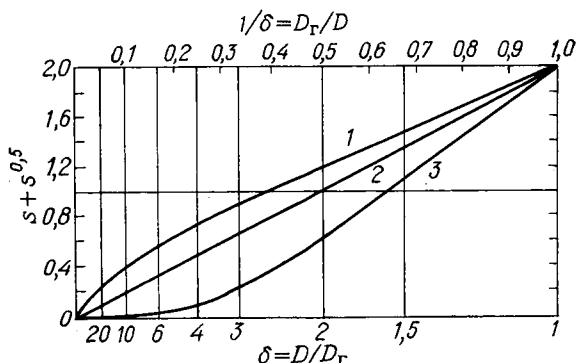


Рис. 3.7. Теоретические кривые зависимости содержания золь-фракции s от коэффициента сшивания δ для полимеров с различным ММР (по данным А. Чарлзби):

1 — псевдослучайное ММР; 2 — наиболее вероятное ММР; 3 — монодисперсная система

Для наиболее вероятного ММР:

$$\gamma = 1/(s + s^{0,5}); \quad M_c = \bar{M}_n (s + s^{0,5}),$$

где $\bar{M}_n$ — среднечисленная молекулярная масса исходного полимера.

Для монодисперсного ММР:

$$\delta = -\frac{\ln s}{1-s}; \quad M_c = \bar{M}_w / \left(-\frac{\ln s}{1-s} \right).$$

Для псевдослучайного (широкого) ММР:

$$\delta = 1/s; \quad M_c = s\bar{M}_w.$$

Измеряя молекулярную массу перешедшего в золь $\bar{M}_n^s$ полимера (после радиационной обработки при данной поглощенной дозе), можно повысить точность вышеуказанных параметров. Тогда для наиболее вероятного ММР:

$$\bar{M}_n^s = \bar{M}_n s^{0,5} / (1 - 0,5\gamma s^{1,5}).$$

Параметр M_c связан с $G_{\text{сш}}$ соотношением:

$$G_{\text{сш}} = 0,48 \cdot 10^5 / D M_c \quad (3.11)$$

где D — поглощенная доза, кГр.

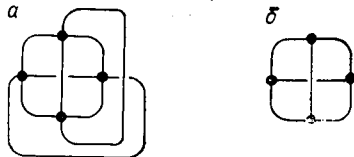
Независимо от метода сшивания (радиационное или любое другое) M_c и v_c могут быть определены путем либо физико-механических испытаний сшитых полимерных образцов на растяжение или сжатие, либо изменением равновесного набухания.

$$M_c = \rho / (v_c / V), \quad (3.12)$$

где ρ — плотность полимера; v_c / V — плотность цепей сетки*, или число молей цепей сетки в 1 см³; V — объем сетки (ненабухшей), см³.

* Под цепью сетки подразумевают отрезок макромолекулы между двумя находящимися рядом сшивками.

Рис. 3.8. Схема тетрафункционального (а) и трифункционального (б) узлов сетки



Введем понятие *плотности шивок* μ/V , где μ — число шивок в объеме сетки V . Соотношение между μ и ν_c зависит от *функциональности шивки* Φ , т. е. от числа цепей, исходящих из каждого узла сетки. Рис. 3.8 поясняет два наиболее важных типа сеток: с тетрафункциональными ($\Phi=4$) и трифункциональными ($\Phi=3$) узлами. Трифункциональный узел образуется, например, в полиуретанах, когда олигодиолы реагируют с триизоцианатом. Как следует из схемы 3.8, доля тетрафункциональных узлов в сетке $\mu/\nu_c=4/8=1/2$, а трифункциональных — $4/6=2/3$. Для сетки с функциональностью Φ произведение $\Phi\mu$ выражает число сшитых цепей, прикрепленных к одному узлу сетки; $\Phi\mu=2\nu_c$, т. е. число шивок определяется соотношением:

$$\mu = 2\nu_c/\Phi. \quad (3.13)$$

Измерив прочность образцов при растяжении или сжатии либо их равновесное набухание, можно вычислить значение μ/V или M_c для различных полимеров. Наличие в реальных полимерах запутанных цепей является причиной погрешности оценок значений ν_c , μ и M_c , применяемые расчеты не являются точными, но дают приемлемые, хотя и приблизительные результаты.

Измерение равновесного набухания*. Из полимерных сшитых образцов сначала экстракцией удаляют растворимую фракцию, а затем их высушивают и взвешивают. Образцы переносят в термодинамически хороший для данного полимера растворитель и оставляют их набухать до достижения постоянной массы. Отмечают максимальное (равновесное) набухание Φ_n и подставляют полученные значения в уравнение Флори — Ренера для определения плотности цепей сетки ν_c/V :

$$\nu_c/V = -[\ln(1 - \Phi_n) + \Phi_n + \chi\Phi_n^2]/A' V_r \Phi_r^{2/3} (\Phi_r^{1/3} - 2\Phi_n/\Phi), \quad (3.14)$$

где Φ_n и Φ_r — объемная доля полимера и растворителя в набухшем образце; χ — константа Хаггинса, учитывающая взаимодействие полимера с растворителем при данной температуре; A' — структурный фактор; V_r — молярный объем растворителя; Φ — функциональность сетки.

Например, для наиболее типичной тетрафункциональной сетки со степенью равновесного набухания $\Phi_n=0,100$ в растворителе, имеющем молярный объем $V_r=80$ см³/моль при $\chi=0,30$ и $A'=1$ из уравнения (3.14) получим:

$$\nu_c/V = 7,13 \cdot 10^{-8} \text{ моль/мм}^3.$$

Далее по уравнению (3.12) рассчитываем M_c и по уравнению (3.11) $G_{сш}$.

* Определение ν_c , μ , M_c на основе измерения равновесного набухания и зависимости деформация — напряжение проводится для радиационно-сшитых ненаполненных полимеров в предположении, что деструкция не имеет места.

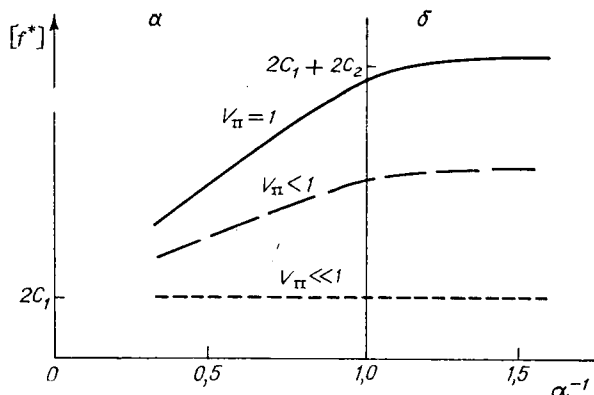


Рис. 3.9. Зависимость деформация — напряжение для сшитых полимеров с ненабухшей сеткой ($V_{\pi}=1$), умеренно набухшей ($V_{\pi}<1$) и высоко набухшей ($V_{\pi}\ll 1$) сеткой (по данным Дж. Марка):

a — удлинение, $\alpha>1$; b — сжатие, $\alpha<1$

Измерение зависимости деформация — напряжение. Динамометрическая аппаратура дает возможность получить для термостатированных при комнатной или несколько повышенной температуре полимерных образцов, находящихся в инертной среде, зависимости растяжения или сжатия от приложенной нагрузки. В равновесном состоянии эта зависимость определяется модулем. В прецизионной аппаратуре отсчет ведется по катетометру. Измерение модуля проводят, как правило, на ненабухших образцах полимера, хотя некоторые исследователи применяют для этого и набухшие образцы.

По уравнению Муни — Ривлина:

$$[f^*] = 2C_1 + 2C_2 \alpha^{-1},$$

где $[f^*]$ — модуль (или приведенная нагрузка); C_1 и C_2 — константы, не зависящие от α ; α — относительное удлинение, $\alpha = L_1/L_0$ (L_1 и L_0 — длина образца после и до деформирования).

Типичные кривые удлинения ($\alpha>1$) и сжатия ($\alpha<1$) для ненабухших и набухших сшитых полимеров приведены на рис. 3.9 (V_{π} — объем фракции полимера в набухшей сетке).

В соответствии с общей теорией высокоэластичности П. Флори для высокодеформированного (или набухшего) полимера:

$$v_c/V = [f^*]_{\infty}/A' kTV_{\pi}^{2/3}, \quad (3.15)$$

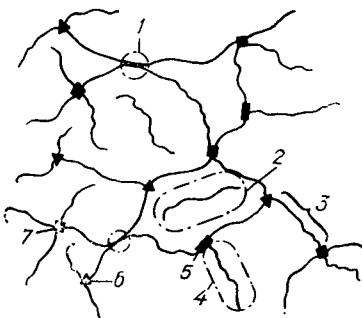
для низкодеформированного (ненабухшего) полимера:

$$v_c/V = [f^*]_1/A' kTV_{\pi}^{2/3}, \quad (3.16)$$

где $[f^*]_{\infty}$ — модуль при максимальной деформации или максимальном набухании; $[f^*]_1$ — модуль при минимальной деформации; A' — структурный фактор; k — константа Больцмана.

Рис. 3.10. Принципиальная схема узлов сетки структурированного (сшитого) полимера:

1 — физическая сшивка; 2 — несшитая макромолекула; 3 — цепь сетки; 4, 5, 6 и 7 — соответственно монофункциональные, дифункциональные, трифункциональные и тетрафункциональные узлы сетки



Структурный фактор A' при афинной деформации* должен быть равен единице, независимо от функциональности узлов сетки. Обычно значение A' отличается от единицы и может быть определено теоретически (по Флори) или экспериментально из модели сетки известной структуры (по Дж. Марку):

$$A' = 1 - 2/\Phi.$$

Рассмотрим следующий пример. Сетка, имеющая тетрафункциональную сшивку ($\Phi=4$, $A'=1/2$), которая находится в ненабухшем состоянии ($V_p=1$), имеет $[f^*]=0,1$ Н/мм² при 298,2 К.

Подставляя эти данные в уравнение (3.15), при $k=1,381 \cdot 10^{-20}$ Н·мм/К и введя в расчет число Авогадро $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, имеем:

$$v_c/V = 8,06 \cdot 10^{-8} \text{ моль/мм}^3.$$

Если плотность полимера $\rho=0,9$ г/см³ $=9,0 \cdot 10^{-4}$ г/мм³, то по уравнению (3.12)

$$M_c = 1,12 \cdot 10^4 \text{ г/моль}.$$

Используя полученное значение $M_c=11200$, по уравнению (3.11) можно вычислить $G_{сш}$ в зависимости от поглощенной дозы.

Измерение релаксации напряжения. M_c можно определить также методом релаксации напряжения, непосредственно измеряя равновесный модуль упругости E :

$$M_c = 3\rho RT/E.$$

Далее по уравнению (3.11) можно вычислить $G_{сш}$.

Обычно определяют релаксацию напряжения в образце, облученном в деформированном состоянии. Этот метод применим также и для определения G_d .

3.2.3. Сшивание термопластов

Сетка аморфного полимера (рис. 3.10) содержит различные сшивки: физические (участки со сближенными цепями), химические — тетра-, три-, ди- и монофункциональные. Свойства

* Под афинной (соответствующей) деформацией понимают такое смещение узлов сетки, когда концы макромолекулярных цепей раздвигаются в том же соотношении, что и размеры образца полимера.

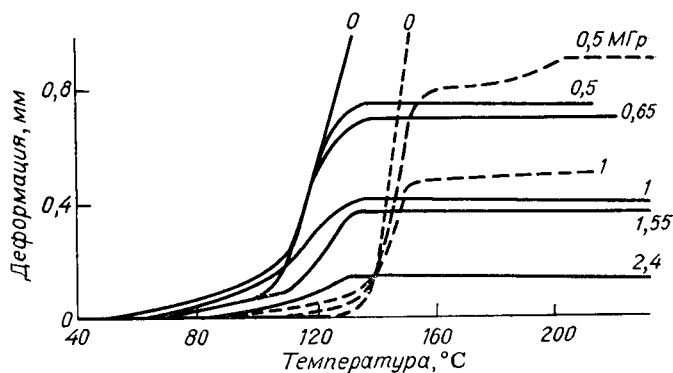


Рис. 3.11. Термомеханические кривые ПЭНП (—) и ПЭВД (---) после обработки γ -излучением различными поглощенными дозами (по данным В. Л. Карпова)

сшитого полимера определяются плотностью сетки. Изменяя поглощенную дозу при облучении, можно регулировать плотность сетки и тем самым влиять на свойства полимера.

Под действием ионизирующих излучений макромолекулы полиэтилена цепного строения образуют сетку, что ведет к изменению свойств полимера. У сшитого полиэтилена возрастают тепло- (рис. 3.11), формо- и термостойкость, стойкость к растворителям и агрессивным химическим агентам, стойкость к растрескиванию. Ниже приведена термостойкость полиэтилена, сшитого с помощью химических агентов (I) и радиационным способом (II):

	I	II
Максимальная температура длительной эксплуатации, °C	90	150
Температура аварийных перегревов длительностью не более 100 ч/год, °C	130	200
Максимальная температура кратковременной эксплуатации, °C	250	350

Образующаяся сетка является причиной понижения эластичности (относительного удлинения) облученного полимерного материала. При этом газообразная среда, в которой проходит сшивание, оказывает существенное влияние на этот процесс (рис. 3.12).

Вместе с тем некоторые свойства радиационно-сшитого полиэтилена изменяются неоднозначно и определяются структурными особенностями исходного полимера. Например, для полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с низкой степенью кристалличности отмечено падение прочности при разрыве с ростом поглощенной дозы (см. рис. 3.12), а для полиэтилена низкого давления (ПЭНД) прочность при разрыве растет с по-

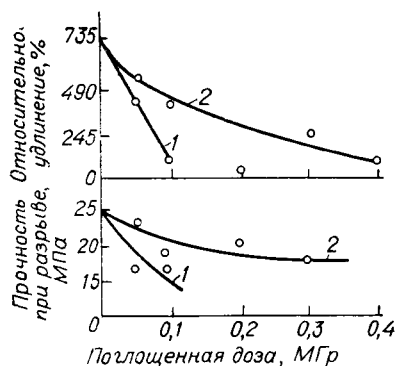


Рис. 3.12. Зависимость физико-механических свойств ПЭВД, обработанного γ -излучением на воздухе (1) и в вакууме (2), от поглощенной дозы (по данным К. Худри и А. Лэмма)

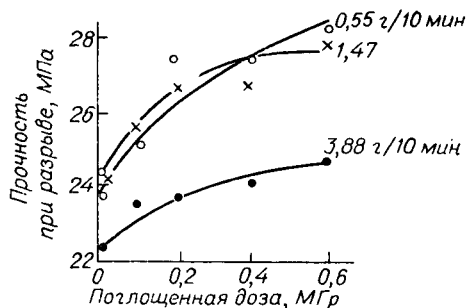


Рис. 3.13. Зависимость прочности при разрыве ПЭВД от поглощенной дозы при различных значениях ПТР исходного полимера (по данным А. Г. Сироты)

вышением поглощенной дозы, и тем быстрее, чем выше молекулярная масса (меньше показатель текучести расплава) исходного полимера (рис. 3.13).

Также неоднозначно изменяется температура хрупкости $T_{хр}$. Образец ПЭВД со степенью кристалличности 36%, ПТР 1,6 г/10 мин и $T_{хр} = 85^\circ\text{C}$ после облучения дозой 1 МГр приобретает $T_{хр} = 145^\circ\text{C}$. Однако для ПЭВД со степенью кристалличности 56% повышения морозостойкости не наблюдается, а для полиэтилена среднего давления (ПЭСД) со степенью кристалличности 63% отмечено противоположное изменение морозостойкости: $T_{хр}$ повышается до 20°C при поглощенной дозе уже 0,8 МГр.

Повышение морозостойкости облученного ПЭВД объясняют увеличением числа так называемых *проходных цепей*, т. е. цепей, связывающих между собой соседние кристаллические области полимера, и образованием каркаса поперечных связей между цепями. При облучении в аморфной зоне образуются поперечные связи между цепями, входящими в эту зону из соседних кристаллических областей, и число проходных цепей увеличивается (рис. 3.14). Это имеет место при довольно малых поглощенных дозах (до 100 кГр). При более высоких дозах образуется каркас поперечных связей между цепями. Оба эти фактора увеличивают способность полимера к делокализации напряжений и повышают морозостойкость.

Отмеченная неоднозначность изменения прочностных характеристик и морозостойкости различных видов облученного полиэтилена, а к этим свойствам можно добавить и коэффициент трения, отражает сложный характер превращений термопластов при радиационном воздействии.

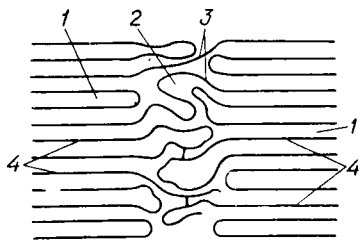


Рис. 3.14. Схематическое изображение сложных и проходных цепей в структуре полиэтилена:

1 — упорядоченная область (кристаллиты, образованные главным образом сложными цепями); 2 — неупорядоченная (аморфная) область; 3 — проходные цепи, существовавшие до облучения; 4 — проходные цепи, образовавшиеся в результате сшивания двух цепей

Таким образом, изделия на основе радиационно-сшитого полиэтилена (кабельная изоляция, пленки, трубы, гибкие напорные шланги и др.) можно использовать в широком интервале рабочих температур.

3.2.4. Эффект «памяти»

Эффект «памяти», открытый английским профессором А. Чарлзби, заключается в способности облученного и деформированного полиэтилена (или любого другого полимера, имеющего кристаллическую фазу) возвращаться к исходному состоянию после прогревания. Это происходит из-за наложения кристалличности на слабую сетку.

Как известно, полиэтилен относится к кристаллизующимся полимерам. Межмолекулярное взаимодействие в участках пространственно ориентированных цепей в аморфной области полимера (кристаллитах) при повышении температуры существенно ослабляется, однако определенный порядок в расположении цепей сохраняется. Температуру, при которой исчезает кристаллическая фаза полимера, принимают за его точку плавления. Выше этой температуры полиэтилен находится в вязкотекучем состоянии. Он легко подвергается деформации растяжения или сжатия. Если такой деформированный образец при сохранении нагрузки охладить ниже температуры плавления, то кристаллическая фаза возникает вновь, т. е. в определенных зонах образца произойдет рекристаллизация.

Таким образом, в нагретом состоянии полиэтиленовому образцу можно придать любую другую форму, которая сохранится при последующем охлаждении. На этом основана переработка как полиэтилена, так и других термопластов: вытяжка из гранул пленки, изготовление труб, формование и т. д.

Если же полиэтиленовый образец сначала подвергнуть радиационному воздействию, т. е. создать в нем трехмерную сегчатую структуру, а затем нагреть выше температуры плавления и деформировать, то при последующем охлаждении с сохранением напряжения в образце вновь происходит кристаллизация и макромолекулы локализуются в новом положении. Образец

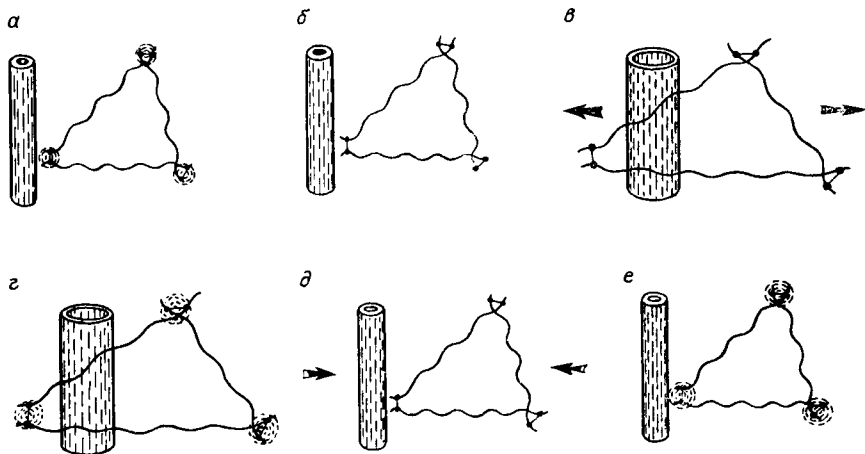


Рис. 3.15. Принципиальная схема, иллюстрирующая эффект «памяти» у облученных полимеров:

а — радиационно-сшитый полимер (например, полиэтилен) при комнатной температуре состоит из аморфной и кристаллической (заштрихованной) фаз; *б* — при нагревании выше температуры плавления кристаллическая фаза исчезает и образец становится полностью аморфным; *в* — если радиационно-сшитому полимеру придать новую форму выше температуры плавления, а затем охладить без снятия нагрузки, новая форма стабилизируется вновь образующейся кристаллической фазой (*г*); *д* — при повторном нагревании выше температуры плавления кристаллиты исчезают и прежняя форма образца самопроизвольно восстанавливается; *е* — при охлаждении новая форма фиксируется кристаллической фазой

сохраняет приданную ему новую форму сколь угодно длительное время. Таково влияние кристаллической фазы, наложенной на деформированную структуру сетчатого макроцелла. Но стоит только повторно нагреть образец выше температуры плавления, т. е. снова удалить кристаллическую фазу, как образец начинает произвольно редуформироваться под влиянием межмакромолекулярных связей и «вспоминать» ту первоначальную форму, которой он обладал при облучении (рис. 3.15).

Процесс возвращения образца к исходной форме может быть повторен многократно, только число поперечных связей, генерируемых излучением, должно быть небольшим: в среднем около 1,5 сшивок на макромолекулу. При более высокой степени сшивания трудно или совсем невозможно деформировать при нагревании облученный образец, поэтому применяемые поглощенные дозы не должны вызывать чрезмерного сшивания. Кроме того, облучение повышенными дозами, например, для полиэтилена более 250 кГр, ведет к уменьшению или даже потере кристалличности полимера.

Эффект памяти проявляется при приложении различных напряжений: растягивающих, сжимающих, изгибающих, скручивающих. Эффект памяти — одно из наиболее важных явлений в радиационной химии и технологии полимеров.

3.2.5. Влияние надмолекулярной структуры полимеров на их радиационное сшивание

Высокомолекулярные соединения характеризуются сложной иерархией структур. В самом общем виде выделяют микро-структуру, структуру и надмолекулярную структуру.

Под *микроструктурой* понимают строение мономерного звена, последовательность укладки мономерных звеньев в цепи, точки разветвления макромолекул. *Структура*, или как ее иногда называют *макроструктура* полимеров, характеризуется размерами (молекулярная масса, полидисперсность) и формой (конформацией) макромолекул. *Надмолекулярная структура* полимеров, или надмолекулярная организация, связана с различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекулярных цепей в объеме полимерного тела.

Формы надмолекулярной структуры весьма разнообразны: глобулярная, фибриллярная, дендритная, сферолитная и др. Эти формы зависят от микроструктуры полимера и определяют комплекс физических свойств полимерного тела. Наименее стабильны и слабо выражены элементы надмолекулярной структуры в растворах или расплавах полимеров. Сильнее проявляется надмолекулярная организация при переходе к эластомерам (хотя здесь она еще незначительна), а затем к стеклообразным (аморфным) и особенно кристаллическим полимерам. В кристаллизующихся полимерах, к которым принадлежит большинство термопластов, наиболее типичными надмолекулярными образованиями являются сферолиты ламелярной природы. Ламелярный кристаллит характеризуется складчатой поверхностью и является простейшим структурным элементом, различные сочетания которого дают разнообразные формы сферолита.

При переработке полимера в материалы или изделия могут протекать самопроизвольные или вынужденные изменения надмолекулярной структуры, что вызывает изменение свойств полимерного тела. Поэтому важным является направленное изменение надмолекулярной структуры полимера. Известны три способа регулирования надмолекулярной структуры полимеров: 1) изменение температурно-временных режимов кристаллизации из расплавов; 2) введение в кристаллизующийся полимер инородных веществ; 3) термические (отжиг), механические и другие воздействия на кристаллизующийся полимер ниже его температуры плавления.

Надмолекулярная структура полимера, зависящая от режима его кристаллизации (или плавления), в значительной мере обуславливает его физико-механические свойства. Так, для изотактического полипропилена увеличение длительности прогрева расплава при 180 °С с 5 с до 1 мин приводит к падению прочности вдвое и эластичности на порядок.

В качестве инородных веществ, применяемых для регулирования надмолекулярной структуры, используют поверхностно-

активные низкомолекулярные соединения, искусственные зародыши структурообразования в любом агрегатном состоянии, не растворимые в полимере и с ним химически не взаимодействующие, пластификаторы. Зародышами структурообразования могут служить и продукты химической модификации полимеров прививкой цепей из мономеров иной химической природы. Вводимые искусственные зародыши кристаллизации способствуют возникновению в граничном слое полимера центров кристаллизации вследствие появления напряжения и образования микропорядоченных участков. Таким образом, в полимерном теле может возникнуть множество центров кристаллизации. Например, введение в полипропилен 1% твердых мелкодисперсных частиц индиго способствует появлению мелкокристаллической структуры, что сказывается на свойствах: прочностные показатели и эластичность в несколько раз возрастают.

При отжиге полимеров происходит переупаковка макромолекул, ламели утолщаются и образуются поры или полости в центре сферолитов при сохранении их размеров. При сильном механическом воздействии полимер «плавится», а при этом происходит ступенчатая кристаллизация, что изменяет надмолекулярную структуру полимера. Вытяжка в одноосном направлении полимерного образца при температурах вблизи $T_{пл}$ приводит к росту прочностных свойств, так как происходит разрушение ламелей и образование ориентированных блоков со складывающимися цепями, упроченных за счет усиления межмакромолекулярного взаимодействия.

Кристаллические полимеры характеризуются наличием кристаллической и аморфной фаз и различным их соотношением. Относительно поведения макромолекул в каждой фазе под влиянием ионизирующих излучений нет однозначного мнения, несмотря на большой объем экспериментальных данных. Одни исследователи считают, что преимущественно протекают реакции радиационного сшивания в аморфной области, другие высказываются за структурирование в кристаллической области. Это различие экспериментальных данных и сделанных на их основе выводов можно объяснить использованием разных приемов для изменения степени кристалличности (изменение температуры, длительности кристаллизации, химического строения полимеров, толщины образца и т. д.). Наряду с межмолекулярным сшиванием в облученном полимере происходит и внутримолекулярное сшивание, приводящее к образованию циклов. Поэтому различия в свойствах радиационно-обработанных полимеров разной морфологии (монокристалл, блок, пластины разной толщины и т. д.) связаны с соотношением меж- и внутримолекулярных связей.

При облучении кристаллизующихся полимеров со складчатой конформацией макромолекул сшивание может протекать как в неупорядоченных областях с образованием главным об-

разом межмолекулярных связей, так и в упорядоченных с образованием меж- и внутримолекулярных связей. Эффективность образования каждого вида связей зависит от микроструктуры полимера, предыстории образца, температуры радиационной обработки, повышение которой вызывает рост молекулярной подвижности, что способствует образованию межмолекулярных связей.

Сшивание кристаллизующихся полимеров протекает на участках складок и изгибов цепей с сохранением исходных складок в сшитых системах. Образование внутримолекулярных связей между складками ленты из одной макромолекулы или множества поперечных связей между уже сшитыми макромолекулами не влияет на растворимость, т. е. на результаты золь-гель-анализа и рассчитанное по ним значение $G_{сш}$.

С ростом поглощенной дозы в процесс сшивания наряду со сложными цепями все больше вовлекаются проходные цепи. Участки преимущественной локализации процесса радиационного сшивания в ходе облучения дифференцируются. Учет пачечной структуры кристаллизующихся полимеров позволил внести некоторые уточнения в теорию сеток А. Чарлзби. Из классической теории сеток радиационная чувствительность полимерной системы характеризуется восприимчивостью q_0 , означающей в данном случае долю сшитых мономерных звеньев, приходящихся на единицу поглощенной дозы излучения. Эту величину можно рассматривать как функцию ряда параметров A_n , учитывающих структурную неоднородность полимера, периодичность в расположении структурных элементов и т. п.: $q_0 = f(A_n)$;

$$q_0 = q_a + q_k,$$

где q_a и q_k — восприимчивость соответственно аморфной (неупорядоченной) и кристаллической (упорядоченной) фаз полимерного образца к радиационному воздействию.

Восприимчивость неупорядоченной части полимера к радиационному воздействию пропорциональна соответствующей плотности α_a и объемной доле аморфных областей $1 - k$ (где k — степень кристалличности) и зависит от размеров кристаллитов H . Если обозначить квадрат среднего расстояния между концами цепи через $\bar{r}^2$

$$\bar{r}^2 = nl^2,$$

где l — длина мономерного звена; n — число связей в цепи,

то соотношение $(\bar{r}^2)^{0.5}/H$ будет характеризовать степень приближения процессов, протекающих в полимере при воздействии излучения и взаимодействия радиации с полимером по закону случая. Поскольку восприимчивость системы зависит от температуры и, если предположить, что эта зависимость экспоненци-

альна, то можно записать:

$$q_a = A_1 \frac{\rho_a (1-k)}{\rho} e^{-E/RT} \frac{(\bar{r}^2)^{0,5}}{H},$$

где A_1 — коэффициент пропорциональности; ρ — плотность полимера; E — энергия активации процесса.

Восприимчивость кристаллической части полимера к радиационному воздействию отличается периодичностью, определяемой складыванием макромолекул. Поскольку восприимчивость должна быть пропорциональна числу складок $(\bar{r}^2)^{0,5}/L$ (где L — период складывания), то выражение для q_k имеет вид:

$$q_k = A_2 \frac{\rho_k k}{\rho} e^{-E/RT} \frac{(\bar{r}^2)^{0,5}}{L},$$

где A_2 — коэффициент пропорциональности.

Тогда:

$$\begin{aligned} q_0 &= A_1 \frac{\rho_a (1-k)}{\rho} e^{-E/RT} \frac{(\bar{r}^2)^{0,5}}{H} + A_2 \frac{\rho_k k}{\rho} e^{-E/RT} \frac{(\bar{r}^2)^{0,5}}{L} = \\ &= \frac{e^{-E/RT}}{\rho} \left[A_1 \rho_a (1-k) \frac{(\bar{r}^2)^{0,5}}{H} + A_2 \rho_k \frac{k (\bar{r}^2)^{0,5}}{L} \right] = \\ &= \frac{(\bar{r}^2)^{0,5} e^{-E/RT}}{\rho} \left[\frac{A_1 \rho_a (1-k)}{H} + \frac{A_2 \rho_k k}{L} \right]. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Коэффициенты A_1 и A_2 можно определить, используя экспериментальную зависимость $G_{сш}$ от температуры и соотношение между q_0 и $G_{сш}$:

$$m/q_0 = 0,48 \cdot 10^6 / G_{сш},$$

где m — молекулярная масса мономерного звена.

Тогда для полиэтилена:

$$G_{сш} = 1,7 \cdot 10^4 q_0. \quad (3.18)$$

При температуре плавления $k=0$. Это позволяет определить A_1 . Коэффициент A_2 можно определить из экспериментальной зависимости $G_{сш} = f(T)$ при $T_c < T < T_{пл}$.

Экспериментально найденная для полиэтилена температурная зависимость $G_{сш}$ при графическом построении удовлетворительно совпадает во всем интервале температур с теоретической кривой, построенной по уравнениям (3.17) и (3.18) (рис. 3.16).

Таким образом, определяющим фактором при радиационном сшивании кристаллизующихся полимеров является: 1) упорядоченность на молекулярном уровне, 2) подвижность цепей. Первый фактор сказывается при внутримолекулярном сшива-

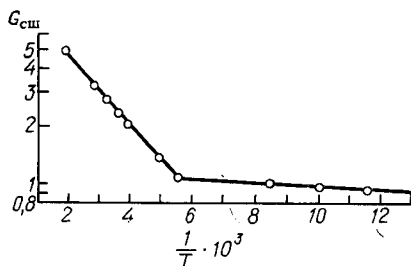


Рис. 3.16. Теоретическая (кривая) и экспериментальная (точки) зависимости радиационно-химического выхода сшивания полиэтилена от температуры (по данным Э. Э. Финкеля)

нии, второй — при межмолекулярном. Эти выводы позволяют по-иному охарактеризовать сшивающиеся и деструктурирующие полимеры (см. стр. 129).

Сшивающиеся полимеры имеют одну и ту же молекулярную конформацию — плоский зигзаг и сходную морфологию — ламелярную, причем ламели образованы складывающимися молекулами. *Деструктурирующие* полимеры имеют спиральную конформацию, а морфология не для всех полимеров ламелярна. По-видимому, складывание молекул со спиральной конформацией приводит к морфологическим особенностям, существенным для межмолекулярной активности, вероятно, вследствие затрудненности межламелярных контактов. Это и является причиной уменьшения возможности протекания процессов сшивания и преобладания процессов деструкции.

3.2.6. Вулканизация эластомеров

Радиационная вулканизация каучуков — полимеров диенов и предельных эластомеров (сополимер этилена и пропилена, полидиметилсилоксан и т. п.) — это процесс сшивания гибких макромолекул. В реальных условиях процесс сшивания осложняется не только деструкцией, но и другими специфичными реакциями, такими, как циклизация, *цис-транс*-изомеризация двойных связей. Вклады этих реакций, как и в случае термопластов, определяются многими факторами: природой исходного полимера, введенными добавками, температурой и т. д. Эластомеры представляют собой полимеры, в основном сшивающиеся под воздействием ионизирующих излучений. Исключение составляют полисульфидный каучук, бутилкаучук и полиизобутилен, которые преимущественно деструктируют.

Об эффективности радиационной вулканизации различных эластомеров можно судить по радиационно-химическому выходу сшивания $G_{сш}$ (табл. 3.4). Эластомеры с винильными звеньями, как карбоцепные (бутадиеновые, бутадиеннитрильные каучуки), так и гетероцепные (полисилоксаны типа СКТВ), обладают повышенной склонностью к сшиванию. Наоборот, предельные эластомеры (этиленпропиленовый, сополимеры винилиденфторида) сшиваются хуже. Ароматические ядра в цепи (стирольные каучуки) играют роль защитной группы. Трудно вулканизируются стереорегулярные каучуки.

Таблица 3.5

Радиационно-химический выход радикалов G_R , образующихся при низкотемпературном облучении каучуков в вакууме, и параметры спектров ЭПР

Каучук	G_R	Структура радикала	Параметры спектра ЭПР	
			число линий	ширина или расщепление мТл
Натуральный	0,3—1,5	а) $\begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \\ \sim \text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim \end{array}$ б) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \sim \dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \end{array}$	5 или 7	0,9
Гуттаперча	—	То же	4	1,4
Этиленпропиленовый (СКЭП)	0,9—2,9	$\begin{array}{c} \sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2\sim \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	8	—
Бутадиеновый (СКД)	0,8	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim$	7	1,4
Бутадиеновый (СКБ)	0,9	$\begin{array}{c} \sim \dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	Синглет	4,0
Силоксановый (СКТ)	1—4	а) $\begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H}_2 \\ \\ \sim \text{Si}-\text{O}; \text{ б) } \sim \dot{\text{S}}\text{i}-\text{O}\sim \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	1	0,5

радикалами, которые образуются при распаде возбужденных молекул или нейтрализации ионов. В табл. 3.5 представлены типы радикалов, которые генерируются в эластомерах при радиационной обработке. Метод ЭПР фиксирует структуру радикалов, их концентрацию, а при облучении в жидком азоте и стабилизированные электроны в матрице каучука.

На практике чаще всего радиационной вулканизации подвергают резиновые смеси, т. е. многокомпонентные системы, содержащие различные ингредиенты: наполнители, антиоксиданты, сенсibilизаторы, красители и т. п. Наполнители обычно обладают некоторым сенсibilизирующим действием, антиоксиданты — десенсibilизирующим, поэтому подбор антиоксидантов для радиационной вулканизации — важная проблема.

В наполненных резиновых системах при действии ионизирующих излучений пространственная сетка образуется не только в полимерной части, но и между макромолекулами эластомера и частицами наполнителя. За счет адсорбированных на

поверхности наполнителя (например, технического углерода) молекул полимера в радиационных вулканизатах (так же, как и в термохимических) образуется переходный слой между наполнителем и каучуком, что в данном случае связывают с различными количествами вторичных электронов, появляющихся при прохождении излучения через материал неоднородной плотности. Переходный слой характеризуется повышенной плотностью пространственной сетки, а объемная доля каучука, связанного с наполнителем, тем больше, чем выше содержание и удельная поверхность наполнителя.

Ниже указаны основные различия в топологии и структуре пространственных сеток радиационных и термохимических вулканизатов.

1. Различная химическая природа поперечных связей (в сравнении с серными вулканизатами). Наличие лабильных полисульфидных связей в серных вулканизатах обуславливает их несколько большую прочность по сравнению с радиационными вулканизатами.

2. Разное распределение поперечных связей в объеме полимера и промежуточном слое. Если в термохимическом вулканизате распределение связей упорядоченное, то в радиационном вулканизате распределение связей статистическое, что является причиной его более низких прочностных свойств, особенно при эксплуатации резиновых изделий в динамических режимах. Однако радиационно-вулканизированные резины характеризуются повышенным сопротивлением накоплению остаточной деформации.

3. Пониженная способность радиационных вулканизатов к кристаллизации при растяжении вследствие развития процессов *цис-транс*-изомеризации, деструкции, разветвления.

4. Так как под действием ионизирующих излучений пространственная сетка формируется при комнатной (и даже более низкой) температуре с достаточно большой скоростью, ее узлы находятся в напряженном состоянии, тогда как в условиях повышенной температуры термохимической вулканизации они успевают отрелаксировать. Вместе с тем радиационная вулканизация обладает рядом преимуществ, которые рассмотрены ниже (см. раздел 5.3.6).

Все это необходимо учитывать при сравнении свойств радиационных и термохимических вулканизатов.

Оптимальную поглощенную дозу для радиационной вулканизации наполненных резиновых смесей подбирают так, чтобы остаточное удлинение вулканизата не превышало 10—15% (в зависимости от состава смеси). Например, для вулканизата СКН-26 (с 35% наполнителя — технического углерода ПМ-75) оптимальная поглощенная доза 80—120 кГр.

Под действием излучения изменяется микроструктура эластомеров (табл. 3.6). При этом содержание ненасыщенных свя-

Влияние действия γ -излучения на микроструктуру полибутадиенов, полученных в разных условиях

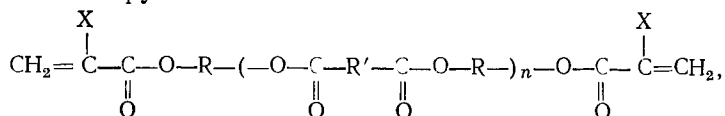
Вид ненасыщенных связей	Содержание ненасыщенных связей, в образцах исходного полибутадиена, %				Радиационно-химический выход образования (+) или исчезновения (–) ненасыщенных связей			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
<i>цис</i> -1,4-	92	0,6	1,2	1,3	–15,2	$< +1,0$	$< +0,5$	0
<i>транс</i> -1,4-	3	95,4	73,3	27,7	+6,8	$-11 \div -22$	–19	–7
1,2-	5	4	25,5	71	–	–0,2	–12	–40

зей меняется в результате сшивания, *цис-транс*-изомеризации, циклизации. В некоторой степени протекает также образование в макромолекулярной цепи сопряженных диеновых, триеновых и вообще полиеновых группировок вследствие возникновения новых двойных связей по соседству с имеющимися в цепи.

3.2.7. Отверждение олигомеров

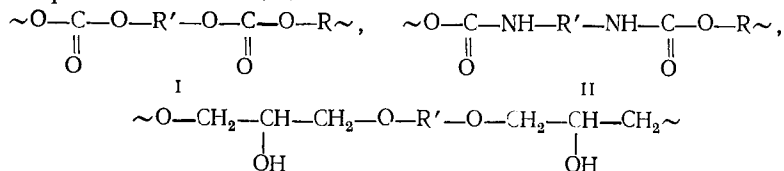
Рассмотрим радиационное отверждение непредельных олигомеров на примере акрилатных или малеинатных полиэфиров.

Полиэфиракрилаты (или олигоэфиракрилаты) — это продукты взаимодействия гликолей или высших полиолов, предельных ароматических или алифатических дикарбоновых кислот и кислот (мет)акрилового ряда с концевыми акрилатными или метакрилатными группами:

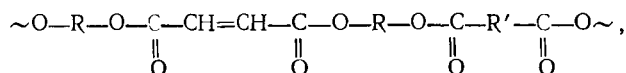


где R, R' — алкильные или арильные радикалы; X = H, —CH₃, Hal, —C≡N.

Из других олигоакрилатов, различающихся структурой олигомерного блока, отметим олигокарбонатакрилаты (I) — аналоги олигоэфиракрилатов, содержащие сложноэфирные карбонатные группы, олигоуретанакрилаты (II) — аналоги олигоэфиракрилатов, содержащие в олигомерном блоке уретановые группы, эпоксиолигоэфиры (олиго- β -гидроксиэтилакрилаты) — (III) продукты взаимодействия эпоксиолигомеров с акриловой или метакриловой кислотой:

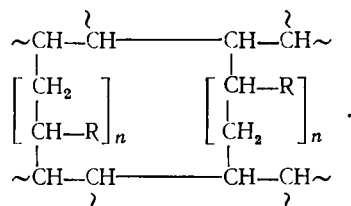


Кроме олигоэфиракрилатов используют и полигликольмалеинаты — продукты конденсации малеиновой (непредельной) кислоты, предельной кислоты и гликоля:



где R — остаток гликоля; R' — остаток предельной кислоты.

Сшитый полимерный продукт может образовываться как в результате трехмерной гомополимеризации олигоэфира, так и при добавке сшивающего, обычно винилового или акрилового, мономера, обеспечивающего дополнительную сшивку в структуре сетки благодаря сополимеризации с олигомером:



Участие мономера интенсифицирует процесс сшивания, кроме того мономер выполняет функцию разбавителя олигомера, сообщая ему необходимые технологические свойства.

Олигомеры применяют для получения покрытий, компаундов, конструкционных и других полимерных материалов (см. раздел 5.3). При их структурировании образуются прочные, неплавкие и нерастворимые пространственные полимеры. В табл. 3.7 представлены некоторые свойства ненасыщенных полиэфиров, структурированных радиационным и термохимическим методами. Преимущество в свойствах радиационно-

Таблица 3.7

Свойства ненасыщенных полиэфиров, структурированных радиационным (I) и термохимическим (II) методами

Полиэфир	Содержание гель-фрак- ции, %		Твердость по Бринеллю на срезе, МПа		Прочность при сжатии, МПа	
	I	II	I	II	I	II
Полиэтиленмалеинатадипинат	92,8	84,3	71	Очень мягкий	255,0	18,2
Полиэтиленмалеинатфталат	87,7	82,1	137	»	144,0	112,0
Полиэтиленмалеинатэндометилентетрагидрофталат	93,1	73,2	117—127	22	140,0— 227,0	107,0
Полиэтиленмалеинат	84,0	54,4	76	Очень мягкий	151,5	Очень мягкий

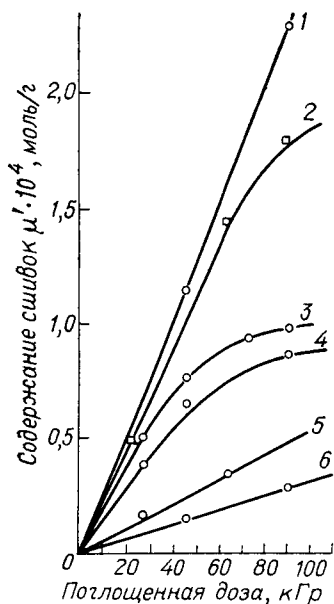


Рис. 3.17. Сенсибилизация радиационной вулканизации натурального каучука добавкой 5% различных бисмальимидов (по данным С. Миллера):

1 — м-фенилен-; 2 — о-фенилен-; 3 — гексаметилен-; 4 — этилен-; 5 — п-фениленбисмальимид; 6 — каучук без добавки

вержденных полимерных материалов обусловлено более высокой плотностью сетки и благоприятными условиями для релаксации остаточных напряжений, возникающих при формировании полимерной сетки.

При радиационной обработке композиционных материалов на основе олигоэфиров, армированных радиационностойким наполнителем (высокомодульные стеклонити, углеродная ткань на основе карбонизированной гидратцеллюлозы) наблюдается повышение адгезии связующего. Упрочнение адгезионной связи между наполнителем и связующим объясняется радиационными эффектами (смещение атомов, появление дислокаций, образование радикалов, зарядение поверхности и т. п.) в граничном слое поверхности армирующего наполнителя и полимерной матрицы.

Термостойкость радиационно-отвержденных (под пучком ускоренных электронов) полимерных материалов на основе акрилатов выше, чем у материалов, отвержденных УФ-лучами и термическим способом как в присутствии пероксидных инициаторов, так и без них. Это обусловлено большей плотностью пространственной сетки у радиационно-отвержденных материалов. При этом акрилатные производные несколько более термостойки, чем метакрилатные.

3.2.8. Сенсибилизация радиационного структурирования

Сенсибилизаторы процессов радиационного структурирования — это добавки, снижающие необходимую для сшивания поглощенную дозу. Обычно это полифункциональные (чаще всего бифункциональные) соединения, образующие сетку или систему взаимопроникающих сеток с полимерным субстратом. Подбором сенсибилизатора можно регулировать плотность сетки и ее характер, и тем самым достигать оптимальных свойств сшитого полимера, используя пониженные поглощенные дозы. Сенсибилизаторы способствуют повышению $G_{сш}$ при данной поглощенной дозе. Для полимеров, которые под действием ионизирующих излучений одновременно и сшиваются и разрушаются, снижение необходимой для сшивания поглощенной до-

зы при использовании сенсibilизаторов уменьшает или даже исключает возможность протекания деструктивных процессов.

Для радиационной вулканизации натурального каучука требуется поглощенная доза 300—500 кГр. Применение сенсibilизаторов (а лучшими среди них являются бисмальмиды) позволяет снизить поглощенную дозу до 20—30 кГр (рис. 3.17).

Сенсibilизатор либо участвует в процессе сшивания, либо является переносчиком энергии к сшиваемым макромолекулам, акцептором протонов и т. п., непосредственно не участвуя в образовании сетки. Такое деление на сенсibilизаторы прямого и косвенного действия не является вполне строгим. Так, бисмальмиды — сенсibilизаторы прямого действия — в ряде случаев могут проявлять косвенное действие, а галогеналкилы — сенсibilизаторы косвенного действия — могут выступать как сенсibilизаторы первой группы. Вероятно, во многих случаях можно говорить о вкладе того или иного механизма сенсibilизации. Тем не менее, такое деление сенсibilизаторов удобно при рассмотрении механизма сшивания. Ниже указаны сенсibilизаторы радиационного структурирования обеих групп.

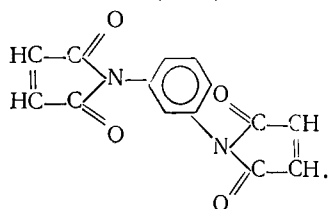
<i>Сенсibilизаторы прямого действия</i>	<i>Сенсibilизаторы косвенного действия</i>
Имиды малеиновой кислоты (ИМК)	Галогенуглеводороды
Полиэтилены	Оксид азота (I)
Ди- и поли(мет)акрилаты	Хлорид серы (I)
Диаллильные соединения	Аммиак и другие основания

Основные требования, предъявляемые к сенсibilизаторам, — хорошая совместимость с полимером, отсутствие токсичности, невысокая стоимость, а также нелетучесть для сенсibilизаторов прямого действия. Сенсibilизаторы должны снижать необходимую для радиационного сшивания оптимальную поглощенную дозу, чтобы процесс по экономическим показателям мог конкурировать с термохимическим. Например, для эластомеров поглощенная доза должна быть ниже 70 кГр. Применяемые для вулканизации жидких фторсодержащих эластомеров и латексов триаллилизоцианурат, диаллилфумарат, диаллилитаконат снижают поглощенную дозу с 50 до 13 кГр. Для фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 в качестве сенсibilизаторов рекомендованы олигоэфиракрилаты и олигомеры на основе диметилвинилэтилнитрил-*n*-гидроксифенилметана. Радиационная вулканизация диеновых каучуков и хлорбутилкаучука хорошо сенсibilизируется тиоэфирами полиспиртов (1—4%), которые могут снизить оптимальную поглощенную дозу до 20 кГр.

3.2.8.1. Влияние сенсibilизаторов прямого действия на процессы радиационного структурирования

Имиды малеиновой кислоты. Весьма эффективное сенсibilизирующее действие проявляют ИМК при радиационном сшивании натурального каучука и синтетических диеновых эласто-

меров. Особенно высокие результаты получены с бисмальмидами, среди которых выделяется *м*-фенилендимальмид (*м*-ФДМИ), прекрасно совмещающийся с полимерной матрицей:



Мономальмиды менее эффективны, хотя *N*-фенилмальмид и особенно его *п*-галогенпроизводные обладают к ряду полидиенов, особенно к натуральному каучуку, высоким сенсibiliзирующим действием (табл. 3.8). Нитрофенилпроизводные полностью ингибируют сшивание.

Прямыми опытами с мечеными ^{14}C соединениями было показано, что сшивающий агент (*бис*-ИМК) образует сшивку

Таблица 3.8

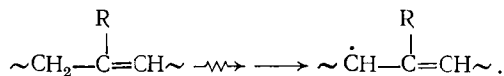
Сенсibiliзация радиационной вулканизации диеновых эластомеров имидами малеиновой кислоты

γ -излучение ^{60}Co , в вакууме, мощность поглощенной дозы 150 Гр/г

Полидиен	Сенсibiliзатор	Массовая доля сенсibiliзатора, %	$G_{\text{сш}}$
Натуральный каучук	Без сенсibiliзатора	—	1,9
	<i>N</i> -Этилмальмид	5	6,4
	»	10	14,2
	<i>м</i> -Фенилендимальмид	5	46,0
	<i>о</i> -Фенилендимальмид	5	22,0
	<i>п</i> -Фенилендимальмид	5	5,7
	Гексаметилендимальмид	5	17,0
	Этилендимальмид	5	13,5
	Бензидиндимальмид	5	3,7
	Диметилформамид	5	2,8
	Диметилформамид+ + <i>м</i> -фенилендимальмид	5+5	120,0
	<i>N</i> -Фенилмальмид	6,28	70,0
	<i>N</i> - <i>п</i> -Хлорфенилмальмид	6,28	150
	<i>N</i> - <i>м</i> -Хлорфенилмальмид	6,28	19
Синтетический <i>цис</i> -1,4-полиизо- прен <i>цис</i> -1,4-Полибу- тадиен Бутадиенсти- рольный каучук Полихлоропрен	<i>N</i> - <i>о</i> -Хлорфенилмальмид	6,28	24
	<i>N</i> - <i>п</i> -Бромфенилмальмид	6,28	160
	Без сенсibiliзатора	—	0,9
	<i>м</i> -Фенилендимальмид	5	19,0
	Без сенсibiliзатора	—	5,8
	<i>м</i> -Фенилендимальмид	5	38,0
	Без сенсibiliзатора	—	3,8
	<i>м</i> -Фенилендимальмид	5	53,0
	Без сенсibiliзатора	—	9,6
	<i>м</i> -Фенилендимальмид	5	56,0

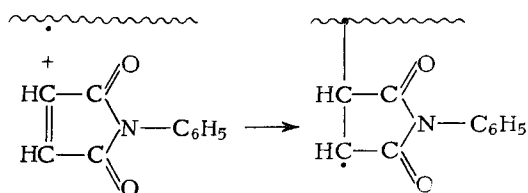
с участием одной молекулы ИМК за счет раскрытия связи $C=C$ имидного цикла; механизм процесса радикальный. Эффективность сшивания снижается типичными акцепторами радикалов, антиоксидантами, кислородом.

Активным центром макромолекулы диенового эластомера является α -метиленовая группа, т. е. радикал аллильного типа:

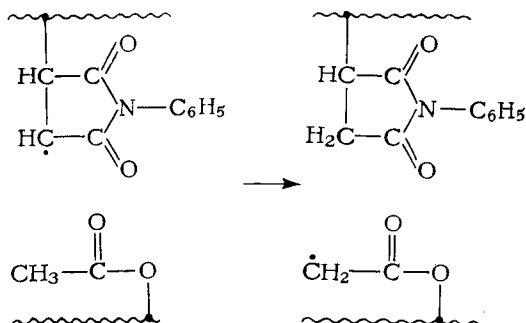


Но не только радиационное сшивание ненасыщенных эластомеров может быть сенсibilизировано ИМК. Мальмимиды оказались наиболее универсальными сенсibilизаторами. Они эффективны и при радиационном сшивании предельных макромолекул: полиэтилена, полипропилена, этиленпропиленового сополимера, поливинилацетата, поливинилиденфторида и др. Так, $G_{\text{сш}}$ для полиэтилена при добавке 5% м-ФДМИ увеличивается с 1,8 до 7,2, а для поливинилацетата доза гелеобразования снижается почти в 50 раз. Не эффективны ИМК для сшивания полидиметилсилоксана, полиизобутилена, поливинилхлорида.

При использовании мономальмимидов, например N-фенилмальмимида, для сенсibilизации радиационного сшивания предельных макромолекул имеет место прививка к ним молекул сенсibilизатора. Она происходит на радикальном участке радиолизованной макромолекулы:

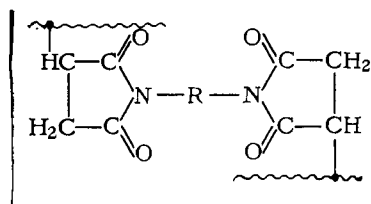


А далее происходит перенос водорода от подвижного участка соседней макромолекулы, например, в случае поливинилацетата — от ацетатной группы:



Возникающие дополнительные макрорадикалы интенсифицируют сшивание — $G_{\text{сш}}$ повышается.

В случае бисмальимидов сшивание интенсифицируется в еще большей степени за счет подобных реакций другой имидной группы. Например, появляются связи:



Бисмальимиды повышают эффективность радиационного сшивания полимеров и благодаря переносу энергии от добавки на полимер. Это наблюдали при исследовании методом ЭПР процесса сшивания поливинилиденфторида (ПВДФ) в присутствии *м*-ФДМИ. Спектры ЭПР и кинетика термической гибели радикалов свидетельствуют о независимом поведении *м*-ФДМИ в матрице ПВДФ: непределный бифункциональный сенсибилизатор гомополимеризуется с образованием пространственной сетки, которая механически переплетается с сеткой сшитого ПВДФ. Следовательно, высокая эффективность структурирования ПВДФ *м*-фенилендимальимидом (необходимая поглощенная доза снижается в 2—3 раза) в основном связана с физическим взаимодействием в системе ПВДФ — поли-*м*-ФДМИ, содержащей взаимопроникающие сетки.

Мальимиды, особенно бисмальимиды, не только снижают необходимую для сшивания поглощенную дозу, но и улучшают теплофизические и прочностные свойства полимерных материалов, благодаря появлению в них мальимидных фрагментов.

К достоинствам мальимидов относится и их доступность. Эти сенсибилизаторы можно легко синтезировать из малеинового ангидрида и соответствующих аминов или диаминов.

Политиолы (полимеркаптаны). Ди-, три- и вообще политиолы ускоряют радиационное сшивание различных непределных полимеров, при этом серусодержащие мостики входят в структуру сетки. Малые добавки ($\sim 1\%$) политиолов ускоряют вулканизацию бутадиенового каучука, бутадиенстирольного сополимера и даже полиизобутилена (точнее, его сополимеров с диенами), обычно разрушающего под действием радиации ($G_d \approx 4$). Приведенные ниже значения $G_{\text{сш}}$ свидетельствуют о сенсибилизации радиационной вулканизации бутадиенового каучука, содержащего 35—40% 1,4-*цис*-звеньев, политиолами (1%)

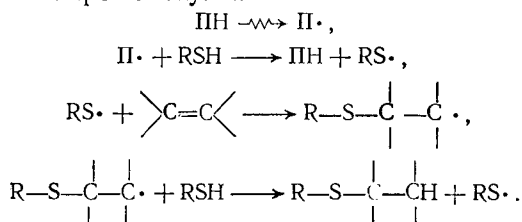
(ускоренные электроны, мощность поглощенной дозы 2,5 кГр/с, на воздухе):

Без сенсibilизатора	5,0	Дипентендитиол	18
Додекантиол	4,5	α, α' - <i>n</i> -Ксилолдитиол	39
Декандитиол	29	Тритиогликолят	35
Декандитиол + <i>o</i> -ди- хлорбензол (2%)	41	триметилпропана	

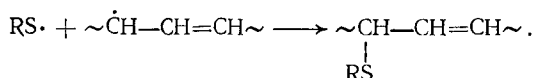
Также хорошо полиотиолы сенсibilизируют процессы отверждения покрытий, изготовления резистов и др.

Как видно из приведенных выше данных, моноотиолы не эффективны. Добавка к полиотиолам *o*-дихлорбензола повышает эффективность сшивания благодаря образованию при радиоллизе дополнительных радикалов R•.

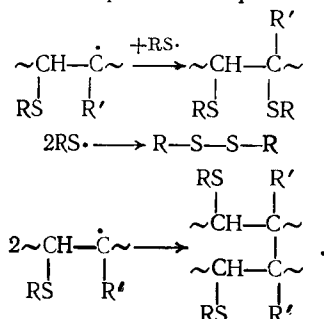
Тиолы взаимодействуют с C=C-связью макромолекулы. В обычных условиях (наличие кислорода воздуха, примесей) имеет место радикальный механизм, хотя не исключено развитие реакции с участием ионов. Радикалы, возникшие при радиоллизе макромолекул ПН, сначала инициируют образование тиольного радикала, который далее присоединяется к непредельной связи макромолекулы:



Поскольку реакционная способность α -метиленовой группы в полидиенах высока, возможны реакции тиольного и аллильного (в макромолекуле) радикалов, которые ведут к образованию аллильных тиоэфиров



Возможны следующие варианты обрыва цепи:



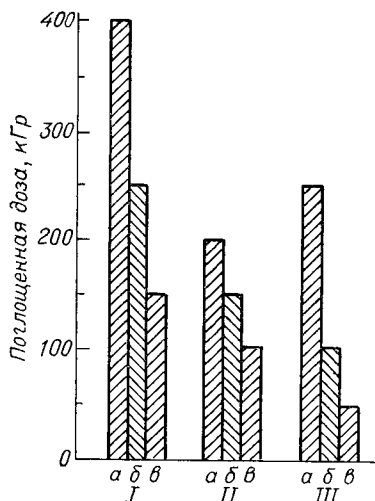


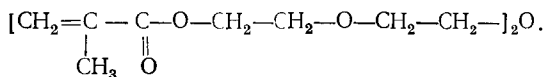
Рис. 3.18. Снижение оптимальной поглощенной дозы вулканизации резиновых смесей на основе каучуков СКЭП (I), СКЭПТ (II) и СКН-26 (III) при введении сенсibilизатора — олигоэфиракрилата (ОЭА) и наполнителя — технического углерода (по данным А. С. Кузьминского):

а — каучук; б — каучук+ОЭА; в — каучук+ОЭА+технический углерод ПМ-70 (500 ч. на 100 ч. каучука)

Тиильный радикал электрофилен. Поэтому олефины с электронодонорными заместителями реагируют с тиильным радикалом быстрее, чем олефины с электроноакцепторными заместителями. Скорость присоединения определяется многими факторами: стерическими препятствиями на стадии присоединения, полярностью, стабильностью тиильного радикала, олефина и радикала,

образующегося при присоединении. Если тиильный радикал не моно-, а, как минимум, бифункционален, т. е. $\cdot S-R'-S\cdot$, на первой стадии при присоединении первой тиильной группы происходит прививка к макромолекуле, а далее, при реакциях второй и последующих тиильных групп, развивается процесс сшивания, причем не исключается и образование внутримолекулярных сшивок.

Полиакриловые и полиаллиловые соединения. Диакрилаты (диметакрилаты) и вообще полиакрилаты наиболее подробно исследованы как сенсibilизаторы; чаще всего это тетраэтиленгликольдиметакрилат (ТЭГМ-3):



Этот сенсibilизатор эффективен во многих случаях, в частности при сшивании натурального каучука, бутадиенстирольных и этиленпропиленовых сополимеров, полиэтилена, полипропилена, полиизобутилена. Различные полиакриловые и полиаллиловые соединения успешно сенсibilизируют радиационное сшивание поливинилхлорида.

На рис. 3.18 представлен пример сенсibilизации вулканизации каучуков олигоэфиракрилатами и техническим углеродом. Такая картина типична и для других полимерных композиций радиационной вулканизации. Однако высокий расход олигоэфиракрилатов для сенсibilизации (5—20% от массы каучука) вызывает некоторое удорожание производства.

Олигоэфиракрилаты выполняют одновременно и функцию мягчителей, поэтому из рецептур композиций, подвергаемых

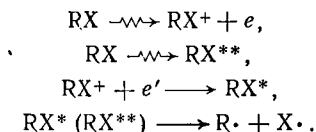
радиационному структурированию с применением сенсibilизаторов этой группы традиционные «мягчители» исключают.

Многие олигоэфиракрилаты в результате гомополимеризации образуют «свою» жесткую сетку в матрице сшиваемого полимера. И в этом случае, как и при использовании *м*-ФДМИ для сенсibilизации структурирования ПВДФ, имеет место возникновение системы взаимопроникающих сеток.

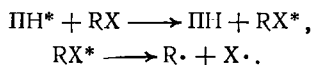
Сенсibilизирующее действие технического углерода зависит от его природы. Если канальный и термический технический углерод сенсibilизирует сшивание, то печной масляный действует десенсibilизирующе — его введение в полимерную систему приводит к внешней радиационной защите (см. 4.2.2) благодаря ароматическим соединениям, адсорбированным на его поверхности.

3.2.8.2. Влияние сенсibilизаторов косвенного действия на процессы радиационного структурирования

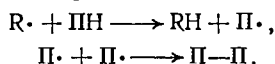
Галогенсодержащие соединения. К сенсibilизаторам этой группы относятся галогенпроизводные алифатических и ароматических углеводородов, а также галогениды олова, алюминия и других металлов. Радиолиз с участием сенсibilизатора RX (где R — углеводородный радикал, X — атом галогена) протекает по схеме:



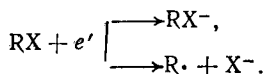
Поскольку концентрация сенсibilизатора в системе мала, эти процессы имеют небольшой вклад. Выход радикалов $R\cdot$ может быть повышен за счет межмолекулярного переноса энергии к сенсibilизатору от макромолекул ПН, возбужденных радиацией:



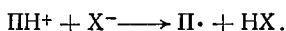
Дальнейшее развитие процесса ведет к сшиванию:



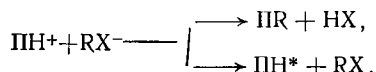
Тепловые электроны e' могут не только захватываться ионизированной молекулой сенсibilизатора, но и взаимодействовать с сенсibilизатором, превращая его в недиссоциированную (вследствие эффекта «клетки») или диссоциированную форму:



Вероятность направлений этих реакций определяется энергией диссоциации галогенпроизводного в сравнении с электронным сродством галогена X. Ион X^- , образовавшийся при радиационной обработке при комнатной температуре, очень подвижен. При его взаимодействии с ионной формой макромолекулы PN^+ , возникающей при радиоллизе полимера, дополнительно образуются макрорадикалы $P\cdot$:



Взаимодействие иона RX^- с ионной формой макромолекулы PN^+ может протекать по следующим направлениям:



Возбужденная макромолекула PN^* может быть источником макрорадикалов — дополнительных центров сшивания.

В образовании дополнительных макрорадикалов проявляется сенсibiliзирующее действие галогенсодержащих соединений, фрагменты которых непосредственно не входят в состав полимера. Впрочем, возможно присоединение HX и X_2 ($X\cdot + X\cdot \rightarrow X_2$) к сшиваемому полимеру по неперелым связям, хотя вклад таких реакций незначителен.

Выход подвижного аниона X^- зависит от энергии реакции диссоциативного захвата теплового электрона сенсibiliзатором RX , энергетического распределения вторичных электронов и растворимости RX в матрице полимера. По скорости захвата электрона v_3 галогенсодержащие сенсibiliзаторы ароматического ряда существенно различаются и в этом проявляется влияние природы атомов галогена, их числа и строения:

	$v_3 \cdot 10^3,$ $c^{-1} \cdot Pa^{-1}$		$v_3 \cdot 10^3,$ $c^{-1} \cdot Pa^{-1}$
C_6H_5Cl	2,8	$n-C_6H_4Cl_2$	16
$o-C_6H_4Cl_2$	115	$o-C_6H_4CH_3Cl$	1,9
$m-C_6H_4Cl_2$	188	C_6H_5Br	16

Поскольку количественное определение промежуточных частиц чрезвычайно трудоемко и не во всех случаях выполнимо, эффективность сенсibiliзирующего влияния галогенсодержащих соединений обычно оценивают по $G_{сш}$ (табл. 3.9). Эффективность сенсibiliзатора возрастает с обогащением его галогеном, в ряду галогенов $I < F < Br < Cl$, при использовании галогенсодержащего соединения в форме наполненного им цеолита. С увеличением массовой доли сенсibiliзатора (в %) снижается поглощенная доза (в кГр), необходимая для достижения максимальной прочности вулканизата. Ниже это показано на

Таблица 3.9

Сенсибилизация радиационной вулканизации эластомеров
галогенсодержащими соединениями

γ -излучение, в вакууме, мощность поглощенной дозы 10—30 кГр/ч.

Эластомер	Сенсибилизатор	Массовая доля сен- сibilизатора, %	$G_{сш}$
Натуральный каучук	Без сенсибилизатора	—	1,7
	CHCl_3 на цеолите NaX	0,75	11,7
	CCl_4	5	4,3
	C_2Cl_6	5	6,0
	C_2Cl_6 на цеолите NaX	0,75	10,0
	Тетрахлорпропан	5	4,2
	Тетрахлорпентан	5	4,0
	Хлорстирол	5	3,0
	2,5-Дихлорстирол	5	2,3
	2,5-Дифторстирол	5	1,2
	SnCl_2	5	3,1
	SnCl_4	5	2,0
	AlCl_3	5	3,4
	Без сенсибилизатора	—	3,0
	CHCl_3 на цеолите NaX	0,75	15,3
Бутадиеновый каучук, содержа- щий 87—93% 1,4- цис-звеньев	CCl_4	5	7,8
	C_2Cl_6	5	7,3
	C_2Cl_6 на цеолите NaX	0,57	12,7
	Тетрахлорпропан	5	3,8
	Тетрахлорпентан	5	3,6
	SnCl_2	5	4,5
	SnCl_4	5	6,1
	—	—	3,6
Бутадиеновый каучук*, содержа- щий 93% 1,4-цис- звеньев	Хлорпарафин	7,4	14,0
	Без сенсибилизатора	—	5,0
Бутадиеновый каучук**, содер- жащий 35—40% 1,4-цис-звеньев	C_2Cl_6	$1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/г	10,5
	Хлорпарафин	3,0	6,6
	Хлорбензол	$1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/г	9,3
	Бромбензол	$1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/г	9,2
	Фторбензол	$1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/г	7,3
	Иодбензол	$1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/г	4,6
	о-Дихлорбензол	$1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/г	10,6
	Пентахлорбензол	$1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/г	10,0
	Фосфонитрилхлорид	$1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/г	8,5
	Хлорированный полифенил	3,0	8,4
	Без сенсибилизатора	—	1,2
	C_2Cl_6	5,0	3,0
Бутадиенсти- рольный каучук	Тетрахлорпропан	5,0	2,5
	Тетрахлорпентан	5,0	1,7
	Хлорстирол	5,0	4,9
	SnCl_2	5,0	1,6

* Мощность поглощенной дозы 2 кГр/ч.

** Ускоритель электронов, на воздухе, мощность поглощенной дозы 2,5 кГр/с.

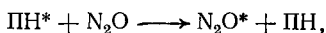
примере 40%-го латекса натурального каучука (поглощенная доза без сенсibilизатора 200 кГр):

	1 %	2 %	3 %
1,2-Дихлорэтан	117	90	76
Хлороформ	86	62	52
Тетрахлорметан	21	10	7,6

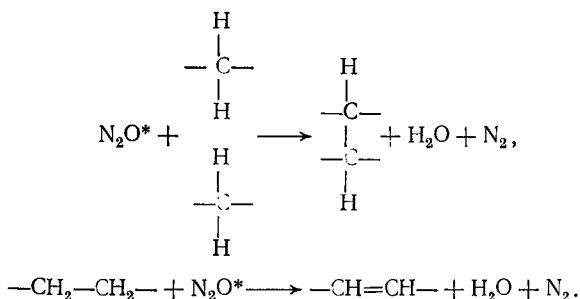
Галогениды поливалентных металлов (алюминия, олова), механизм действия которых связан, вероятно, с захватом электронов, проявляют сенсibilизирующее влияние в незначительной степени.

Оксид азота(I). Как сенсibilизатор оксид азота(I) изучен в процессах радиационного сшивания полиэтилена, полипропилена, этиленпропиленового сополимера, полиизобутилена.

Возбужденная при действии ионизирующих излучений макромолекула ПН* передает энергию возбуждения молекуле оксида азота (I):

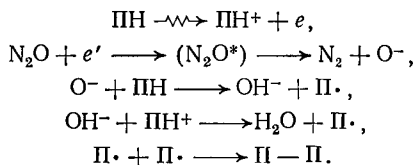


которая далее вступает в реакцию межмолекулярного или внутримолекулярного дегидрирования с полимером, что ведет либо к сшиванию, либо к появлению неопределенности (обычно образуются *транс*-виниленовые группы):

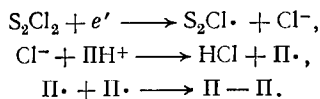


Выход азота и воды, а также степень сшивания макромолекул и образования неопределенных групп стехиометрически соответствуют расходу оксида азота (I).

Возможен и несколько иной механизм действия оксида азота (I), в который также укладываются экспериментальные наблюдения:

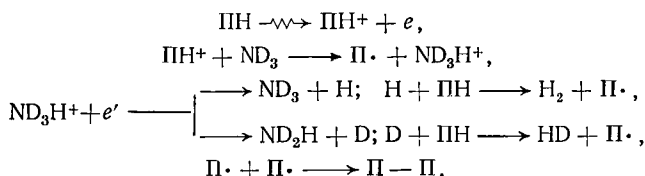


Хлорид серы(I) S_2Cl_2 . Предложен механизм, согласно которому S_2Cl_2 захватывает тепловой электрон и диссоциирует:



Эта схема соответствует умеренному возрастанию скорости сшивания, которое наблюдалось при сенсibilизации хлоридом серы(I) S_2Cl_2 (9%) сшивания полиэтилена ($G_{сш}$ повышается с 1,0 до 1,3) и полипропилена ($G_{сш}$ повышается с 0,56 до 2,8). В случае этиленпропиленового сополимера S_2Cl_2 замедляет сшивание.

Основания. При изучении механизма радиолиза циклогексана в присутствии дейтерированного аммиака было показано, что сначала происходит перенос протона к молекуле аммиака, а затем ион дейтероаммония участвует в образовании углеводородного радикала. Такая схема в применении к радиационно-сшиваемому полимеру имеет следующий вид:



В то же время основания (аммиак, амины, вода) могут нейтрализовать ионы PH^+ . Сенсibilизирующий эффект при этом снижается.

Сенсibilизирующее влияние аммиака отмечено при радиационном сшивании полипропилена и этиленпропиленового эластомера.

Однако амины, являясь антиоксидантами, не всегда служат сенсibilизаторами сшивания. Так, например, тетраэтиленпентамин проявляет десенсibilизирующее действие при радиационном сшивании эластомеров (этиленпропиленового, бутадиенового и бутадиенстирольного).

3.2.8.3. Сенсibilизация радиационного отверждения непредельных олигоэфиров

Для сенсibilизации отверждения непредельных олигоэфиров используют: 1) метод модификации исходного олигоэфира введением в его структуру активных групп; 2) добавки активных мономерных компонентов для сшивания олигомерной основы; 3) добавки наполнителей, иногда проявляющих кроме радиационно-химического также и каталитическое действие.

При формировании покрытий на воздухе в структуру ненасыщенных олигоэфиров вводят радиационно-чувствительные

группы (акрилатные и метакрилатные) и галогенсодержащие реагенты (хлоракриловую или броммалеиновую кислоту). Иногда заменяют стирольные или (мет)акрилатные мономеры (полностью или частично) другими более радиационно-чувствительными мономерами: гидроксиэтилакрилатом, N-метилолакриламидом, акриламидом. Эффективное сенсibilизирующее действие при отверждении олигоэфирных композиций оказывает добавка (7—20%) соединений кобальта (II), оксидов и гидроксидов металлов, карбида кремния, корунда. Используют также арсины, стибины, фосфины. Сенсibilизирующее действие добавок карбоната кальция, гипса, стеклянного порошка и некоторых других веществ связывают с влиянием вторичного δ -излучения. К наполнителям-сенсibilизаторам относятся также ферромагнитные вещества: магнетит, ферриты, высокодиспергированный железный порошок. В некоторых случаях целесообразно использовать многокомпонентные сенсibilизирующие добавки.

3.2.8.4. Влияние сенсibilизаторов на свойства радиационно-сшитых полимеров

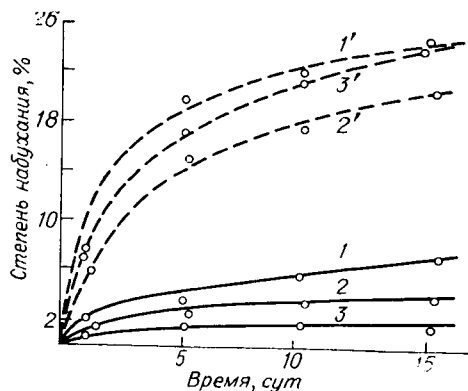
Сенсibilизация не должна ухудшать свойств сшитых систем. Во многих случаях сенсibilизаторы (прямого действия) входят в структуру полимера как звенья сшивок и при этом выполняют функцию модификаторов. Физико-механические по-

Таблица 3.10

Физико-механические свойства и химическая стойкость радиационных и термохимического вулканизаторов СКЭП

Состав вулканизата (масс. ч.)	Поглощенная доза, кГр	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Степень набухания в 38%-й H_2SO_4 при 125 °С за 24 ч. %
Радиационные вулканизаты (40 °С, 20 кГр/ч)					
СКЭП+литопон (100)	500	0,8	340	7	—
СКЭП+литопон (100)+ДКП (0,35)+ФМИ (5)	70	7,0	750	40	—
	180	5,0	370	10	0,09
СКЭП+литопон (60)+ДКП (0,1)+м-ФДМИ (7)	50	6,0	420	10	—
	70	5,9	280	5	0,06
Термохимические вулканизаты (10 мин, 180 °С)					
СКЭП+литопон (100)+ДКП (3,0)+сера (0,3)		4,2	415	9,5	0,5

Рис. 3.19. Химическая стойкость радиационных (—) и термохимических (---) вулканизатов СКЭП с техническим углеродом (по данным А. С. Кузьминского): 1, 1' — H_2SO_4 ; 2, 2' — 58%-я HNO_3 ; 3, 3' — HCl



казатели у радиационных вулканизатов, как правило, выше, чем у термохимических. Это наглядно видно на примере радиационно - вулканизованного в присутствии мальимидных сенсibilизаторов ФМИ и м-ФДМИ этиленпропиленового каучука (СКЭП) с неактивным наполнителем литопоном (табл. 3.10).

Для получения беспористых изделий в радиационно-вулканизуемую композицию добавляют небольшое количество (0,1—0,35 масс. ч.) дикумилпероксида (ДКП), в присутствии которого на стадии вальцевания и прессования (при 170 °С) происходит предварительная вулканизация материала с образованием слабой пространственной сетки (подвулканизация).

Из данных табл. 3.10 следует, что эффективность сшивания при использовании бифункционального сенсibilизатора м-ФДМИ выше, чем в случае монофункционального ФМИ: поглощенная доза, необходимая для достижения оптимальных прочностных свойств вулканизата, в первом случае гораздо ниже. Кроме того, имиды снижают остаточную деформацию вулканизатов при тепловом старении.

Важной характеристикой резин, применяемых в качестве уплотнительных прокладок в электролитических конденсаторах, является их стойкость в электролитах при повышенных температурах. Как видно из табл. 3.10, степень набухания в 38%-й серной кислоте при 125 °С у радиационных вулканизатов на основе СКЭП, содержащих ФМИ или м-ФДМИ, значительно ниже, чем у термохимического вулканизата. Повышенная химическая стойкость по сравнению с термохимическими вулканизатами проявляется и у радиационных вулканизатов с активным наполнителем — техническим углеродом (рис. 3.19).

Добавки сенсibilизаторов влияют на термо- и теплостойкость полимеров. Так, для радиационных вулканизатов СКЭП методом термогравиметрического анализа было установлено, что потеря термостойкости термохимического вулканизата (газовыделение) наблюдается уже при 60 °С, тогда как для радиационных вулканизатов с ФМИ и м-ФДМИ — соответственно при 235 и 250 °С.

Повышению теплостойкости радиационно-сшитого ПВДФ способствует добавка 2% м-ФДМИ (рис. 3.20).

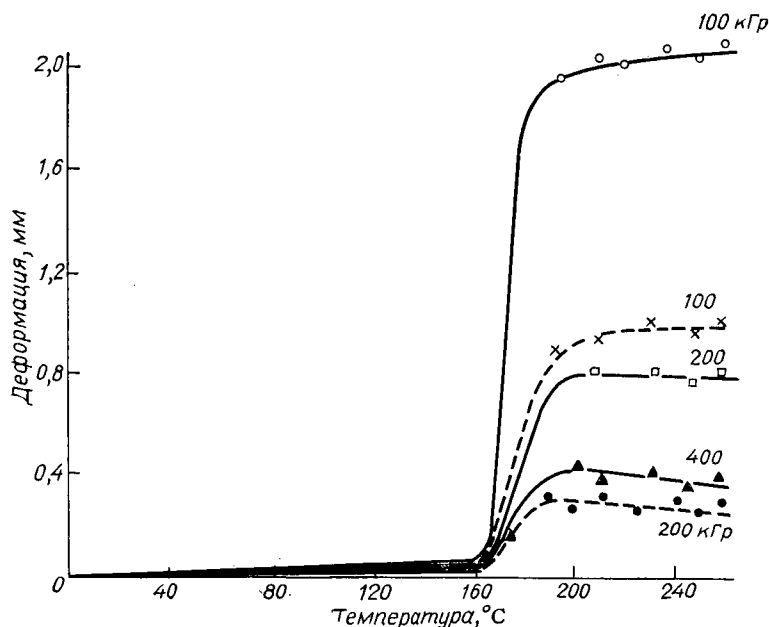


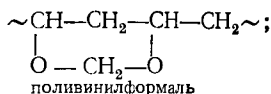
Рис. 3.20. Термомеханические кривые радиационно-сшитых образцов ПВДФ (—) и ПВДФ с добавкой 2% м-ФДМИ (---)

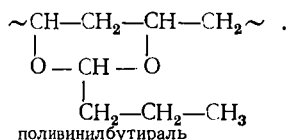
Изучение свойств термоусаживающихся изделий (эффект «памяти») из сшитого ПВДФ показало, что напряжения при термоусадке (180—250°C) существенно выше у ПВДФ с добавкой м-ФДМИ, а необходимая степень сшивания достигается в этом случае при вдвое меньшей поглощенной дозе.

3.3. ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Радиационная деструкция у большинства полимеров и полимерных материалов (в том числе и в изделиях) наблюдается преимущественно:

- 1) в макромолекулах, содержащих четвертичный атом углерода;
- 2) в полимерах, легко деполимеризующихся при термоллизе (ПММА, ПТФЭ) с образованием чистых мономеров;
- 3) в разветвленных углеводородных цепях;
- 4) в полимерах, цепь которых содержит повторяющиеся группы С—О (полиацетали — полиформальдегид, полиацетальдегид и т. д.), или в которых группа С—О находится в мостике к основной цепи:





Преимущественно деструктурирующие полимеры перечислены на стр. 128.

3.3.1. Радиолитиз макромолекул

Радиолитиз полимеров сопровождается обычно газовыделением. Суммарный радиационно-химический выход газообразных продуктов при радиолитизе некоторых полимеров представлен ниже, а состав газообразных продуктов — в табл. 3.11:

Политетрафторэтилен	0,051	Полиизобутилен	0,74
Полистирол	0,069	Поливиниловый спирт	0,96
Полибутадиен	0,23	Полиметилметакрилат	1,11
Полиакрилонитрил	0,33	Полиэтилен	2,03
Натуральный каучук	0,44	Полиметилакрилат	2,89
		Целлюлоза	6,2

Эффективность радиолитиза полимеров с выделением газов на несколько порядков ниже эффективности радиационной полимеризации соответствующих мономеров (см. 2.1.2), поэтому на полимеризацию радиолитиз полимеров не оказывает существенного влияния за исключением случаев, когда газообразные продукты радиолитиза ингибируют полимеризацию.

Таблица 3.11

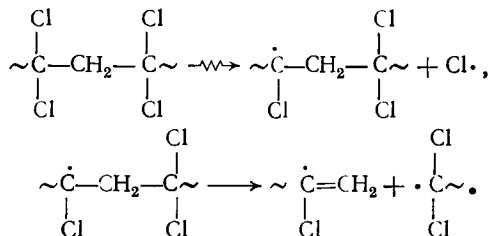
Состав газообразных продуктов радиолитиза полимеров на воздухе

Полимер	Состав газообразных продуктов радиолитиза
Полиэтилен	H ₂ (95,5%), фракция C ₁ —C ₄
Полибутадиен	H ₂ +CH ₄ (100%)
Полиизопрен (натуральный каучук)	H ₂ +CH ₄ (95,5%), CO ₂ +C ₃ H ₈ (4,5%)
Бутадиенстирольный каучук (10% стирола)	H ₂ +CH ₄ (75%), CO ₂ +C ₃ H ₈ (25%)
Полистирол (полученный при полимеризации в массе)	H ₂ (100%)
Политетрафторэтилен	CO+CO ₂ +CF ₂ O
Поливинилхлорид	HCl
Полиакрилонитрил	H ₂ (24%), NH ₃ (8%), C ₂ N ₂ (68%)
Поликапролактан	H ₂ (52%), CO (19,3%), CO ₂ (12,3%), N ₂ (7,6%), O ₂ (2,6%)
Полиизобутилен	H ₂ +CH ₄ (95,5%), CO ₂ +C ₃ H ₈ (4,5%)
Полиметилметакрилат	H ₂ (18%), CH ₄ (15%), CO (36%), CO ₂ (25%), C ₃ H ₈ (5,3%)
Целлюлоза	H ₂ +CO+CO ₂

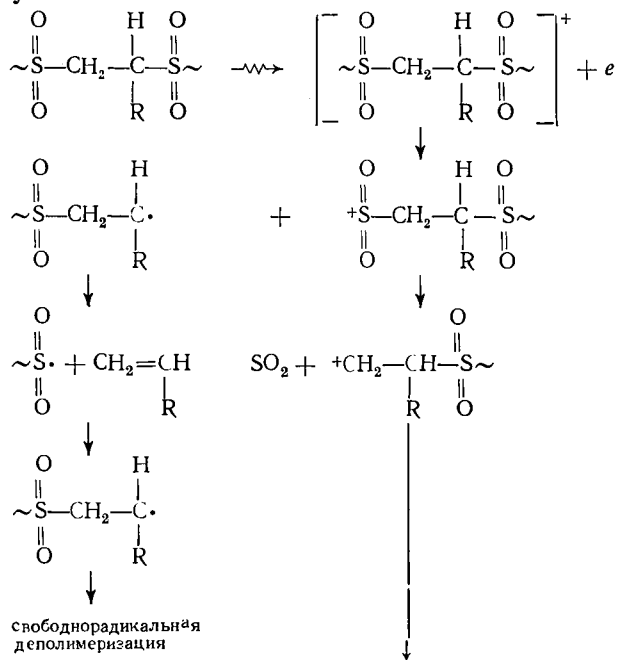
Радиационно-химический выход деструкции G_d некоторых полимеров, определяемый как число разрывов цепи на 100 эВ поглощенной энергии, приведен ниже:

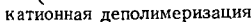
Полиметилметакрилат	1,6
Полиизобутилен	3
Полivinилиденхлорид и сополимеры винилиденхлорида	2,8—3,9
Целлюлоза	6—10
Полисульфоны	9—12

Полимер и сополимеры винилиденхлорида радиационно деструктируют под действием ускоренных электронов по следующей схеме:



Полисульфоны 1-алкенов $(-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 и т. д., легко деструктируют независимо от наличия в цепи четвертичного атома углерода. Как правило, это чередующиеся сополимеры, радиолизующиеся по следующему механизму:




$$G_D = \frac{0,965 \cdot 10^5}{D} \left(\frac{1}{\bar{M}_n^D} - \frac{1}{\bar{M}_n} \right),$$

Процесс радиационной деструкции полимеров может сопровождаться и увеличением кристалличности. Это связано с более легкой ориентацией укороченных цепей — продуктов деструкции. Наиболее показательный пример в этом отношении — поведение весьма легко деструктирующего под действием ионизирующего излучения политетрафторэтилена — «короля пластмасс» (рис. 3.21).

Радиационная деструкция политетрафторэтилена на воздухе протекает с образованием макромолекулярных радикалов сле-

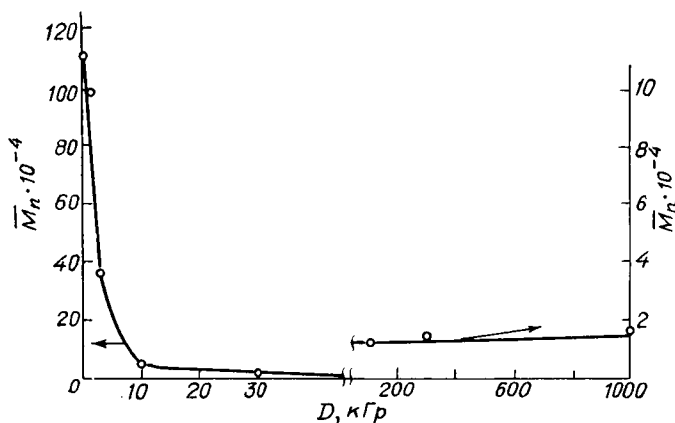
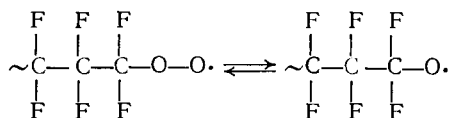
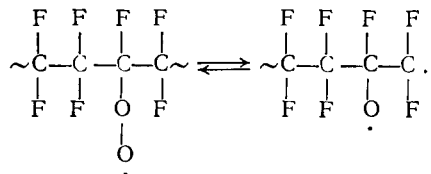


Рис. 3.21. Изменение молекулярной массы политетрафторэтилена в процессе деструкции под действием γ -излучения при комнатной температуре (по данным Х. Кашивабара)

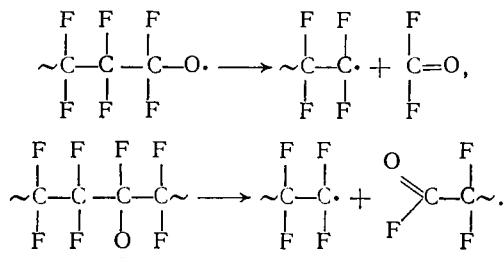
дующего строения



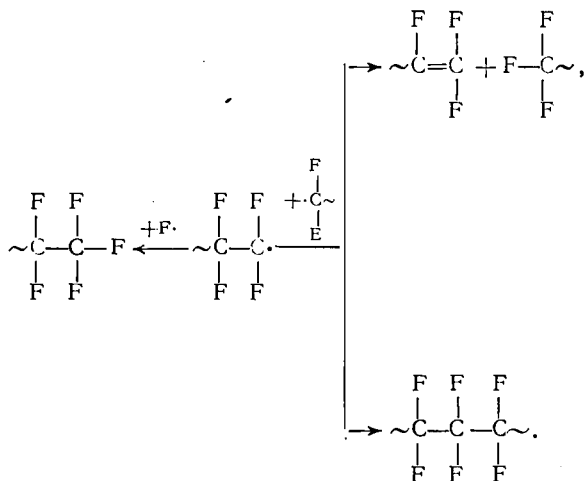
или



Алкоксирадикалы могут превращаться далее с отщеплением CF_2O или фторангидридов насыщенных перфторкарбоновых кислот:



Перфтормакромолекулярный радикал дезактивируется в результате либо диспропорционирования, либо рекомбинации, либо захвата радикала $\text{F}\cdot$:



При изучении радиационно-окислительной деструкции преимущественно сшивающихся полимеров (полиэтилен, сополимер этилена и пропилена) и влияния на этот процесс мощности дозы было предложено количественное выражение, связывающее процесс деструкции с радиационно-химическими параметрами:

$$\frac{\text{Дестр}}{D} = k\dot{D}^{-1/3},$$

где Дестр — окислительная деструкция при давлении 0,02—0,5 МПа, регистрируемая по изменению с поглощенной дозой содержания гель-фракции, удлинения, прочности при разрыве, тангенса угла диэлектрических потерь; k — константа.

3.3.2. Сенсibilизация процессов деструкции

При радиоллизе растворов полимеров кроме реакций, характерных для полимеров в конденсированном состоянии, протекают также процессы переноса энергии от растворителя к полимеру и обратно, реакции между растворителем и макромолекулярным радикалом или же между радикалом растворителя и макромолекулой. О влиянии растворителя на деструкцию полиметилметакрилата можно судить по рис. 3.22. Тетрахлорметан и хлороформ энергично сенсibilизируют деструкцию полиметилметакрилата благодаря легкому радикальному радиолизу

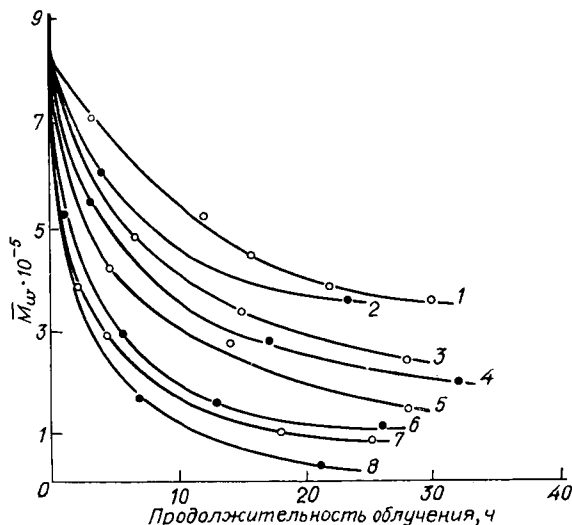


Рис. 3.22. Изменение молекулярной массы полиметилметакрилата при радиационной деструкции в различных растворителях (по данным А. Хенглейна): 1 — бензол; 2 — ацетон; 3 — пропионитрил; 4 — этилацетат; 5 — хлорбензол; 6 — хлороформ; 7 — диоксан; 8 — тетрахлорметан

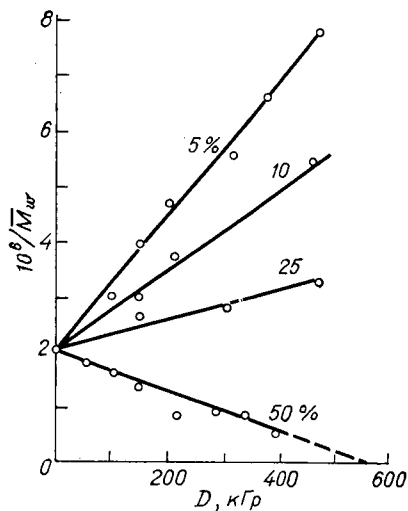


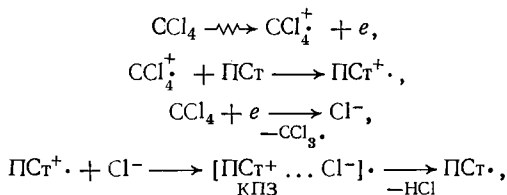
Рис. 3.23. Изменение молекулярной массы поливинилацетата при радиационной обработке его растворов в ацетоне различной концентрации (по данным В. Шнабеля)

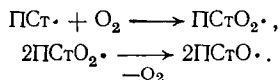
этих растворителей и переносу энергии между растворителем и полимером. Наоборот, в бензоле деструкция выражена в наименьшей степени, так как этот растворитель слабо радиолизируется. Ниже указан радиационно-химический выход деструкции G_d полиметилметакрилата в различных растворителях:

Бензол	0,48
Ацетон	0,65
Пропионитрил	1,0
Этилацетат	1,2
Хлорбензол	1,5
Хлороформ	4,0
Дюксан	4,7
Тетрахлорметан	6,4

Типично сшивающийся полимер поливинилацетат при облучении в растворе ацетона в зависимости от концентрации может и деструктурировать (рис. 3.23). При концентрации раствора поливинилацетата ниже 25% не происходит образования геля и молекулярная масса падает с ростом поглощенной дозы, что указывает на деструкцию. В растворах с концентрацией от 25 до 50% наблюдается гелеобразование и развивается процесс сшивания. Аналогичное изменение молекулярной массы отмечено и для водных растворов поливинилового спирта, для которого равновесие процессов сшивания и деструкции имеет место при концентрациях 0,1—0,2%. В более разбавленных растворах протекает деструкция (при поглощенных дозах не менее 2 кГр), а в более концентрированных — сшивание.

Типичные сшивающиеся полимеры, например полистирол (ПСт), могут подвергаться деструкции, если в качестве сенсibilizаторов радиационно-химического превращения использовать галогенуглеводороды (хлороформ или тетрачлорметан) и проводить реакцию в присутствии кислорода воздуха. Важную роль при этом играют промежуточные частицы, образующиеся при радиоллизе в виде КПЗ радикального типа и обнаруженные методом пикосекундного радиоллиза:





Далее весьма нестабильный радикал $\text{ПСтO}\cdot$ вызывает деструкцию основной цепи полистирола.

Аналогичные результаты получены и для замещенного по бензольному кольцу хлорметильному производному полистирола.

3.3.3. Определение $G_{\text{сш}}$ и C_d при одновременном протекании процессов сшивания и деструкции

До сих пор реакции радиационного сшивания и деструкции полимеров рассматривались независимо друг от друга. Однако в реальных условиях в полимерах, как правило, эти процессы протекают одновременно. Хотя преимущественный вклад сшивания или деструкции зависит в первую очередь от строения полимера, существенны также и условия его радиационной обработки.

Для определения $G_{\text{сш}}$ и G_d в случае одновременного протекания процессов сшивания и деструкции применяют золь-гель-анализ и уравнение Чарлзби — Пиннера, которое основано на анализе теории строения сеток и теории высокоэластичности:

$$s + s^{0,5} = p_0/q_0 + k/(Dq_0),$$

где s — доля золь-фракции, $1 - g = s$ (где g — доля гель-фракции); p_0 и q_0 — доля соответственно деструктированных и сшитых звеньев цепи на единицу поглощенной дозы, $p_0/q_0 = G_d/2G_{\text{сш}}$; k — константа, $k \approx f(\bar{P}_n^{-1})$ (где $\bar{P}_n$ — среднечисленная степень полимеризации полимера до облучения).

Если в расчетах используют среднемассовую $\bar{M}_w$ или среднечисленную $\bar{M}_n$ молекулярную массу, то уравнение Чарлзби — Пиннера принимает следующий вид:

$$s + s^{0,5} = G_d/2G_{\text{сш}} + 9,6 \cdot 10^4 / (\bar{M}_w G_{\text{сш}} D);$$

$$s + s^{0,5} = G_d/2G_{\text{сш}} + 4,8 \cdot 10^4 / (\bar{M}_n G_{\text{сш}} D),$$

где D — поглощенная доза, кГр.

Последняя формула справедлива для статистического ММР, когда $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$.

Инокути модифицировал уравнение Чарлзби — Пиннера, вводя отношение дозы гелеобразования D_g к данной поглощенной дозе D :

$$s + s^{0,5} = 0,5\lambda + 0,5(4 - \lambda)(D_g/D),$$

где $\lambda = G_d/G_{\text{сш}} = 2p_0/q_0$.

Иначе:

$$s + s^{0,5} = G_d/2G_{\text{сш}} + (2 - G_d/2G_{\text{сш}})(D_g/D).$$

Графическое построение зависимости $s + s^{0,5}$ от $1/D$ или D_g/D (рис. 3.24) позволяет при экстраполяции на ординату по-

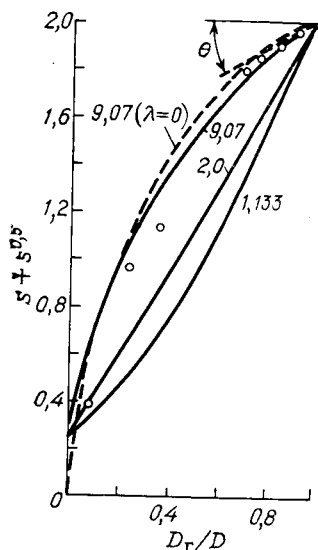


Рис. 3.24. Теоретические зависимости $s+s^{0,5}$ от D_r/D при $\lambda=0,5$ для полимеров, различающихся исходным ММР; точки — экспериментальные данные (М. Доула) для полиэтилена с $\bar{M}_w/\bar{M}_n=11,5$

лучить отношение $G_{сш}/2G_{сш}$ и оценить, протекают ли в полимере только процессы сшивания (в этом случае прямая идет в 0) или одновременно со сшиванием также и деструкция (в этом случае на ординате отсекается некий отрезок).

Если $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$, зависимость $s+s^{0,5}$ от D_r/D представляет собой прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $\lambda/2$. Слева от прямой располагаются кривые, относящиеся к широкому ММР $\bar{M}_w/\bar{M}_n>2$, а справа — к узкому ММР $\bar{M}_w/\bar{M}_n<2$.

Касательная к кривой в начальной точке наклона (см. рис. 3.24) образует угол Θ , тангенс которого связан с ММР. Для статистического ММР:

$$\operatorname{tg} \Theta = 2 - \lambda/2.$$

Для ММР полимера по Шульцу — Цимме, критерием которого является $(\bar{M}_n + \bar{M}_z)/\bar{M}_w = 2$ и $1 < \bar{M}_z/\bar{M}_w < 2$ (где $\bar{M}_z$ — средняя молекулярная масса, полученная методом седиментационного равновесия)

$$\operatorname{tg} \Theta = [3 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) (2\bar{M}_w/\bar{M}_n - 1) [1 - 1/4\lambda]].$$

Для ММР полимера по Весслау, когда $\bar{M}_z - \bar{M}_w = \bar{M}_w \gg \bar{M}_n$ и $\bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_n = 2 : 1 : 0$.

$$\operatorname{tg} \Theta = 3\bar{M}_w/\bar{M}_n - 3/4\lambda (2 - \bar{M}_w/\bar{M}_n).$$

По данным Доула, при $\lambda=0$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n=10,3$ указанные три ММР дают угол Θ равный соответственно 63° , 56° и 16° . Приведенным на рис. 3.24 экспериментальным точкам для полиэтилена соответствует $\operatorname{tg} \Theta=0,55$, т. е. угол $\Theta=29^\circ$. По уравнению, соответствующему распределению по Весслау, для указанного $\operatorname{tg} \Theta$ $\lambda=0,04$. Поэтому при низких поглощенных дозах $G_{сш}=1,6$, а $G_d=0,06$.

При бесконечно большой поглощенной дозе максимальное содержание геля $g_{\max}$ в полимере, в котором одновременно протекают сшивание и деструкция, связано с отношением $G_d/G_{сш}$ уравнением Инокути:

$$g_{\max} = 0,5 [1 - \lambda + (1 + 2\lambda)^{0,5}].$$

Максимальное содержание геля определяют графически (рис. 3.25), строя зависимость g от $1/D$. Экстраполируя прямую на ось ординат, находят $g_{\text{макс}}$.

Значение $G_{\text{сш}}$ определяют по уравнению (для $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$):

$$G_{\text{сш}} = \frac{9,64 \cdot 10^4}{\bar{M}_w D_r} \frac{2}{4 - \lambda},$$

где D_r — доза гелеобразования, кГр.

Дозу гелеобразования определяют графической экстраполяцией кривых зависимости $s+s^{0,5}$ от $1/D$ на ось абсцисс, соответствующую ординате $s \pm s^{0,5} = 2$, как показано на рис. 3.26.

Чтобы повысить точность определения $G_{\text{сш}}$ и G_d , можно экспериментально определить молекулярные массы золь-фракций облученных полимеров. В этом случае:

$$1/\bar{M}_w^D = 1/\bar{M}_w + 1,6 \cdot 10^{-17} (G_d - 4G_{\text{сш}}) D_r / 200N_A,$$

где $\bar{M}_w$ — молекулярная масса золя полимера, облученного поглощенной дозой D ; D_r — доза гелеобразования, кГр.

Из этого уравнения следуют два предельных случая:

1) если $G_{\text{сш}}=0$, тогда

$$\frac{\bar{M}_w^D}{\bar{M}_w} = \frac{1}{1 + G_d D_r \bar{M}_w / 200N_A};$$

2) если $G_d=0$ и, следовательно,

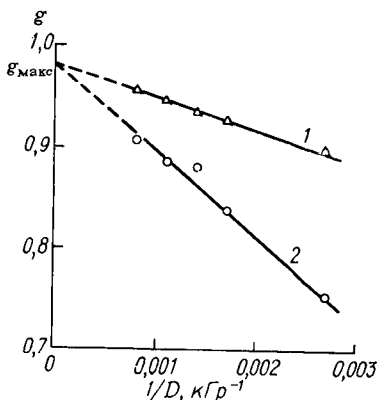


Рис. 3.25. Определение максимального содержания геля $g_{\text{макс}}$ для радиационно-обработанного полиэтилена графической экстраполяцией (по данным М. Доула):

1 — неориентированный образец; 2 — ориентированный образец

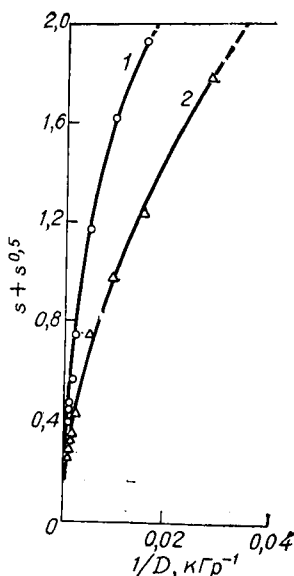


Рис. 3.26. Определение дозы гелеобразования D_r графической экстраполяцией в координатах уравнения Чарлзби — Пиннера на примере полиэтилена (по данным М. Доула):

1 — ориентированный образец; 2 — неориентированный образец

$\bar{M}_w^D = \infty$, тогда

$$D_r = 50N_A/\bar{M}_w G_{\text{сш}}.$$

Если радиационной обработке подвергают сополимер (бинарный), то D_r для него в случае исходного монодисперсного ММР, можно вычислить по уравнению Инокути:

$$1/D_r = 2\bar{P}_n (c_{11} [M_1]^2 + 2c_{12} [M_1][M_2] + c_{22} [M_2]^2),$$

где $\bar{P}_n$ — среднечисленная степень полимеризации; $[M_1]\bar{P}_n$ — число мономерных звеньев 1-го типа; $[M_2]\bar{P}_n$ — число мономерных звеньев 2-го типа; $[M]$ — концентрация мономерных звеньев данного типа, $[M_1] + [M_2] = 1$; c — вероятность сшивания между соответствующими мономерными звеньями.

Если же радиационной обработке подвергают смесь двух монодисперсных гомополимеров, совместимых на молекулярном уровне, то:

$$1/D_r = [M_1] c_{11} \bar{P}_{n1} + [M_2] c_{22} \bar{P}_{n2} + [(M_1] c_{11} \bar{P}_{n1} - [M_2] c_{22} \bar{P}_{n2})^2 + 4 [M_1] [M_2] c_{12} \bar{P}_{n1} \bar{P}_{n2}]^{0,5},$$

где $\bar{P}_{n1}$ и $\bar{P}_{n2}$ — среднечисленная степень полимеризации каждого гомополимера.

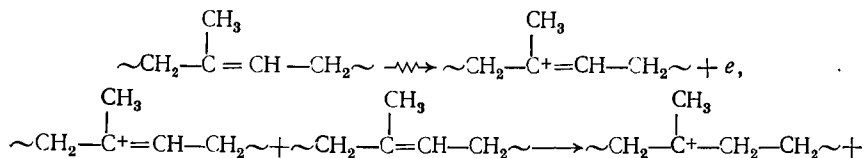
3.4. ЦИКЛИЗАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

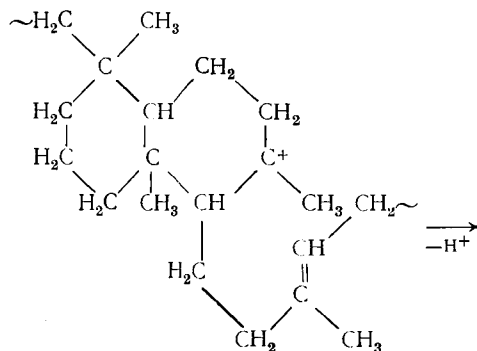
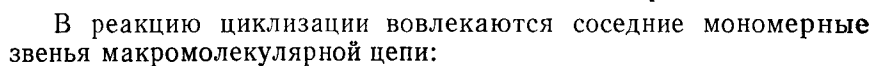
Процессы структурирования могут протекать не только межмолекулярно, но и внутри одной индивидуальной цепи. В этом случае такое *внутримолекулярное* (интрамолекулярное) *сшивание* приводит к циклизации. Часто в полимере, в первую очередь содержащем непредельные связи, протекает и меж- и внутримолекулярное сшивание.

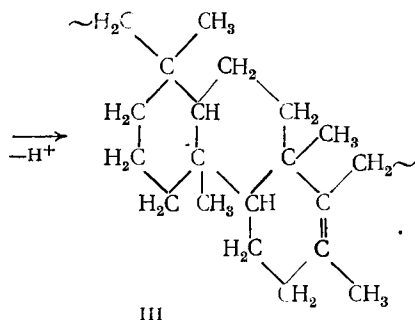
Полимеры ненасыщенных углеводородов — диеновые эластомеры, прежде всего полибутадиен и полиизопрен, — при действии ионизирующего излучения теряют непредельность $G_{-(C=C)}$, причем лишь частично ($\sim 5\%$) за счет структурирования ($G_{\text{сш}}$), а в основном вследствие циклизации:

	1,4-Полибутадиен	1,4-Полиизопрен
$G_{-(C=C)}$	8—14	6—16
$G_{\text{сш}}$	2,0—5,8	0,4—3,5

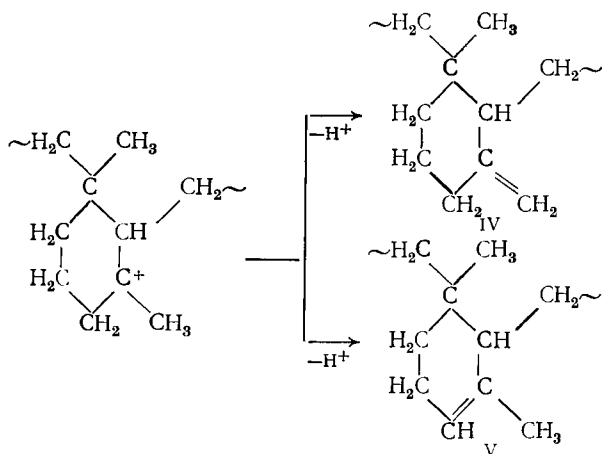
Образующиеся при радиоллизе на макромолекулах 1,4-полиизопрена активные радикальные центры или центры карбкатионной природы ведут к моно-(I), би-(II), три-(III) и вообще полициклическим образованиям:



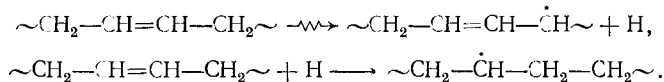




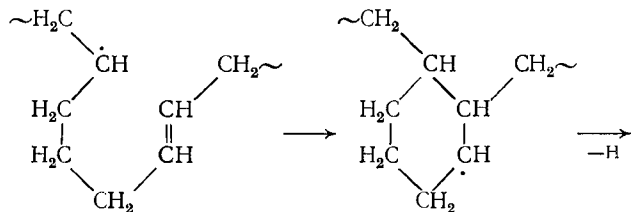
Стадия депротонизации, которая на данной схеме ведет к тетразамещенным двойным связям (I), может приводить также к ди- (IV) и три (V) замещенным двойным связям:

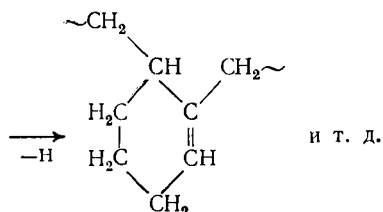


Развитие радиационной циклизации по радикальному механизму показано ниже на примере полибутадиена:

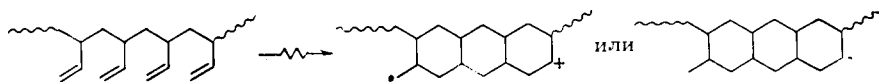


Учитывая вовлечение в реакцию соседних мономерных звеньев, имеем:

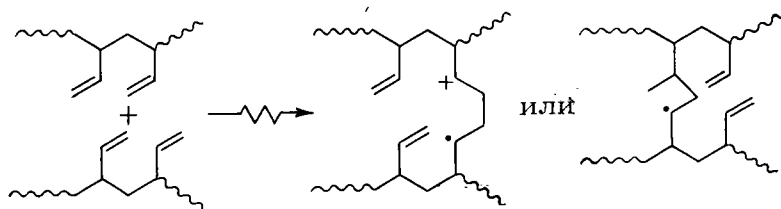




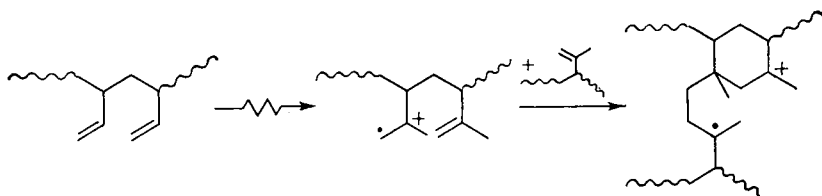
Диеновые полимеры с высоким содержанием 1,2-звеньев дают более высокие значения $G_{-(C=C)}$ при радиационной обработке. Для полиизопрена, содержащего 30% 1,2-звеньев и 60% 3,4-звеньев, $G_{-(C=C)}$ доходит до 130 при $G_{сш} \approx 13 \div 38$. Для 1,2-полибутадиена соответствующие значения составляют 20—200 и 7—14 и возрастают с увеличением молекулярной массы полимера. Вероятно, процесс протекает по ион-радикальному или радикальному механизму, как при циклизации



так и при сшивании:



Аналогичные результаты получены и для 3,4-полиизопрена:



Структуры макрорадикалов для полиизопрена и полибутадиена были подтверждены методом ЭПР-спектроскопии.

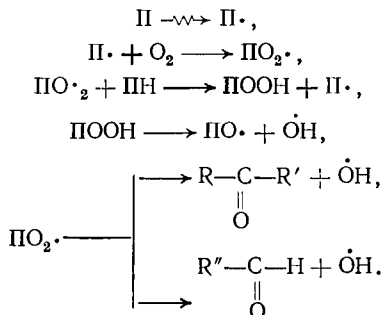
Циклокаучуки представляют интерес как термопластичные смолоподобные вещества, находящие промышленное использование для получения клеев, озоностойких резин, водостойких и хорошо полирующихся покрытий, типографских красок.

3.5. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Это процессы, которые протекают при сохранении целостности макромолекулярной цепи, т. е. степени полимеризации исходного полимера.

3.5.1. Поверхностное окисление полимеров

Поверхностное окисление полимеров достигается при их радиационной обработке на воздухе. Схема радиационного окисления полимеров:



Эти процессы ведут к появлению на поверхности полимера активных групп, что способствует повышению адгезии и склонности к окрашиванию. Особенно это важно для неполярных полимеров, имеющих плохую или недостаточную адгезию. Ниже приведены свойства ПЭВП, модифицированного таким образом:

Поглощенная доза, кГр	0	25	50	100	300
Адгезия к медной фольге, Н/см	8	26	25	24	8
$\text{tg } \delta \cdot 10^4$ при частоте 10^6 Гц	2	5	5	6	8

Для достижения максимальной адгезии требуется поглощенная доза 25 кГр. При этом тангенс угла диэлектрических потерь меняется незначительно. Таким образом, приобретая повышенную адгезию, изделия из полиэтилена практически сохраняют исходные высокочастотные характеристики.

3.5.2. Галогенирование и сульфохлорирование полимеров

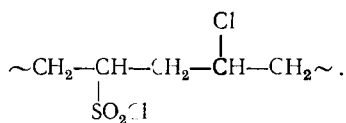
Промышленные полиолефины (полиэтилен и полипропилен) могут быть превращены в эластомеры, обладающие комплексом полезных свойств, путем реакций замещения при действии галогена (обычно, хлора), смеси $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ или сульфурилхлорида SO_2Cl_2 . Радиационно-химические выходы реакций в цепях полиэтилена весьма высокие: хлорирования 10^5 , сульфохлорирования 10^5 — 10^6 .

Хлорирование можно проводить и в твердой фазе. В этом случае молекулы реагента диффундируют в аморфную часть

полимера (полипропилена). В кристаллическую часть хлор не проникает. Сульфохлорирование полиолефинов в твердой фазе проводят при контакте смеси хлора и оксида серы(IV) с порошкообразными полимерами. Хлорирование и сульфохлорирование могут быть также проведены и в водной суспензии.

Конечно, этот процесс является лишь преимущественно реакцией полимераналогичного превращения. Реально он осложняется, а в некоторых условиях и значительно, деструкцией основной цепи.

Продукт сульфохлорирования полиэтилена — сульфохлорполиэтилен (СХПЭ) (за рубежом хайпалон, или гипалон) — каучук:



В цепи содержится один атом хлора на 6—7 С-атомов и одна группа SO₂Cl на 85—90 С-атомов. Группы Cl и SO₂Cl распределены в полимере статистически и используются далее для вулканизации, например MgO.

Для жидкофазного радиационного сульфохлорирования полиэтилена разработана опытная установка. Процесс протекает при 70—75°C в растворе тетрахлорметана (3—3,5%) при условии высокой чистоты реагентов. Так, тетрахлорметан должен быть тщательно обезвожен, так как вода ведет к образованию серной кислоты, которую невозможно удалить, и поэтому полимер приобретает неустранимую кислотность. Примеси железа выше 1 мг/л тормозят процесс и придают полимеру темный цвет. Сульфохлорирование проводят в эмалированном реакторе, а остальное технологическое оборудование должно быть изготовлено из нержавеющей стали. Азот для отдувки непрореагировавших хлора и оксида серы(IV), а также образовавшегося в ходе реакции замещения хлороводорода, не должен содержать более 0,003% кислорода, чтобы не вызвать потемнения полимера. Сульфохлорированию подвергают ПЭВД со средней молекулярной массой 20 000—25 000. Качество СХПЭ улучшается с понижением полидисперсности, т. е. для полиэтилена с более узким ММР. Оптимальная мощность поглощенной дозы 0,02—0,03 Гр/с, продолжительность пребывания реакционной смеси в реакционном пространстве 20—30 мин, молярное соотношение Cl₂/SO₂=6,5÷7,5. Ниже приведены свойства радиационного СХПЭ:

Содержание серы, %	1,8	Прочность при разрыве, МПа	31,6
Содержание хлора, %	29,1	Относительное удлинение, %	400
Растворимость в CCl ₄ при 20°C, %	99,7	Остаточное удлинение, %	26

СХПЭ обладает высокой стойкостью к действию озона, маслостойкостью, химической стойкостью, теплостойкостью (125—150°C), низкой температурой хрупкости (—55°C), повышенной гибкостью и стойкостью к растрескиванию. Он растворяется в тетрахлорметане при комнатной температуре, что позволяет наносить из него покрытия. СХПЭ отличается высокой адгезией к металлам, хорошо окрашивается; прекрасный материал для кровли крыш со сроком службы до 50 лет.

К достоинствам радиационного сульфохлорирования перед фотохимическим можно отнести также: простоту облучения (не требуется прозрачных конструкционных материалов), высокую степень использования сульфохлорирующих газов, а следовательно, пониженный расход сырья, получение однородного продукта.

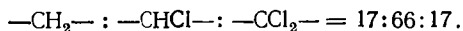
Остановимся далее на радиационных полимераналогичных превращениях в процессе хлорирования поливинилхлорида (ПВХ) под действием γ -излучения.

Хлорирование ПВХ в растворе при УФ-облучении или действии химических переносчиков галогена дает продукты, содержащие от 57 до 64% хлора. Они полностью растворимы в обычных растворителях и могут быть использованы для получения лаков, адгезивов, волокон.

В 60-е годы в США и ФРГ был разработан процесс хлорирования ПВХ в суспензии, при этом содержание хлора в полимере было доведено до 69%. С химической точки зрения в этом случае развивается процесс металепсии (замещения). Продукты устойчивы в кипящих растворителях и обрабатываются как термопласты. ПВХ диспергируют в соляной кислоте и хлорируют при УФ-облучении или в присутствии радикальных переносчиков галогена.

Радиационное хлорирование (под воздействием γ -излучения) осуществляется без растворителя, в сухой газообразной среде. Отпадает необходимость удаления растворителя, сушки, нейтрализации. Радиационно-химический выход хлорирования достигает 10^3 . В процессе хлорирования выделяется теплота (113 кДж/моль), поэтому реактор охлаждают, а газообразный хлор разбавляют азотом (его объемная доля 20—50%). Такой флюид-процесс, аналогичный процессу в кипящем слое, требует специально приготовленного порошкообразного ПВХ. Кислород воздуха ингибирует реакцию и снижает термостойкость продукта. Деструкция полимера при хлорировании до содержания хлора 64% (70°C, мощность поглощенной дозы 250 Гр/ч) незначительна и термостабильность хлорированного ПВХ не снижается. С ростом мощности дозы выше 250 Гр/ч деструкция усиливается. По свойствам радиационный полимер и полученный традиционным путем практически не различаются. Согласно данным ЯМР-спектроскопии оба полимера имеют одинако-

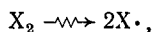
вое соотношение элементов микроструктуры:



Радиационный хлорированный ПВХ, в отличие от обычного, лучше экструдирован, что свидетельствует о его лучших реологических свойствах.

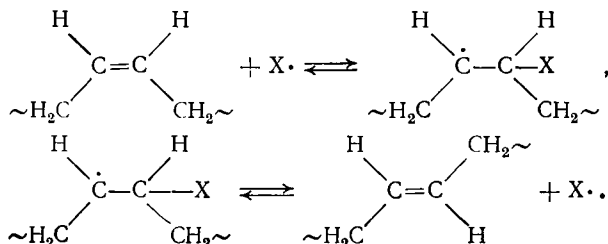
3.5.3. *цис-транс*-Изомеризация непредельных полимеров

Полимеры диеновых углеводородов, содержащие в цепи связи $\text{C}=\text{C}$, склонны под воздействием ионизирующих излучений к *цис*- и *транс*-изомеризации. Обычно изомеризация протекает в присутствии сенсibilизаторов, таких, как элементный бром, органические бромиды, сульфиды, дисульфиды, меркаптаны. *цис-транс*-Изомеризацию 1,4-полибутадиена наблюдали в растворе бензола. Сначала происходит радиолиз сенсibilизирующей добавки:



где $\text{X}\cdot = \text{Br}\cdot$ или $\text{RS}\cdot$.

Затем, следуют реакции:



Продукт присоединения радикала $\text{X}\cdot$ характеризуется свободно вращающейся одинарной связью $\text{C}-\text{C}$, а восстанавливающаяся после его отщепления двойная связь принимает более термодинамически стабильную *транс*-конфигурацию. Для 1,4-полибутадиена это ведет к равновесию *цис/транс* $\approx 20/80 \div 25/75$.

При сенсibilизированной дифенилдисульфидом *цис-транс*-изомеризации 1,4-полибутадиена радиационно-генерированный радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$ вовлекает в реакцию 1200—1300 двойных связей, пока он не прорекомбинирует или дезактивируется в каких-либо других процессах. Для сшитого 1,4-полибутадиена соотношение *цис/транс* доходит до 17/83, что сопоставимо с приведенными выше данными для линейного 1,4-полибутадиена.

Сенсibilизированная радиационная изомеризация для 1,4-полиизопрена проявляется меньше, чем для 1,4-полибутадиена: *цис/транс* $\approx 35/65 \div 50/50$. В качестве сенсibilизаторов изомеризации 1,4-полиизопрена испытаны дифенилдисульфид, дибензотидисульфид, тиобензойная кислота, этилбромид, этиленбромид, бутилтиол.

Несенсибилизированная радиационная *цис-транс*-изомеризация изучена для полидиенов в растворе (бензол, толуол) и в твердом состоянии. В последнем случае для 1,4-полибутадиена и 1,4-полиизопрена равновесие *цис/транс* составляет 33/67 и 50/50 соответственно.

При *цис-транс*-изомеризации в растворе, вероятно, имеет место перенос энергии от низшего триплета бензола (3,6 эВ) к двойной связи полимера, которая возбуждается до ее низшего триплета ($\sim 3,2$ эВ) и переходит в основное состояние в *цис*- или *транс*- форме. В бензольном растворе полимер в результате реакции алкилирования присоединяет фенильное ядро, которое, по-видимому, далее проявляет защитное действие. В твердом состоянии полимер теряет ненасыщенность за счет циклизации и частично межмолекулярного сшивания с отрывом водорода. При облучении твердого полидиена возможно также побочное возбуждение π -электронов двойной связи до антисвязанного состояния, в котором может происходить свободное вращение и поэтому меняться геометрия конфигурации.

Сопоставление радиационно-химических выходов реакции *цис-транс*-изомеризации полидиенов и соответствующих им низкомолекулярных модельных соединений показывает, что *цис-транс*-изомеризуемость полимерных диенов примерно в 2, 3 раза выше, чем у их низкомолекулярных аналогов:

1,4-Полибутадиен	7,2	<i>цис</i> -2-Бутен	$\sim 3,2$
1,4-Полиизопрен	~ 1	<i>цис</i> -3-Метил-2-пентен	4,3

Вероятность обратной *транс-цис*-изомеризации до указанных выше равновесных состояний для полибутадиена почти вдвое ниже ($G=3,6$), а для полиизопрена на том же уровне ($G=10$).

3.6. СТАБИЛИЗАЦИЯ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Для стабилизации радиационных полимеров, как правило, применяют добавки антиоксидантов. Другой простой и довольно универсальный прием заключается в отжиге образовавшихся при радиационной обработке радикальных центров или возбужденных состояний, которые таким образом дезактивируются. С этой целью полимерный объект после радиационной обработки нагревают в течение некоторого времени.

Наиболее уязвимыми участками цепей полимеров, в частности полиолефинов, являются третичные углеродные атомы, α -углеродные атомы к *транс*-виниленовой связи и поперечные связи (сшивки), образующиеся при облучении. Другими словами, возникшие при радиационной обработке связи, сшивающие цепи, уменьшают термоокислительную стабильность, поэтому

облученные полиолефины в большей степени, чем необлученные, подвержены термоокислению.

Разработаны основы стабилизации кристаллизующихся радиационно-сшитых полимеров, в первую очередь полиэтилена. Наряду с изучением химической стабилизации добавками антиоксидантов сформулированы принципы структурно-химической защиты от окисления. Добавки обычных антиоксидантов проявляют также и антирадный эффект (см. гл. 4), а поэтому для радиационной обработки требуются повышенные дозы излучения. Механизм действия антиоксидантов неодинаков. Например, оловоорганические стабилизаторы сами радиолизируются, а продукты радиолiza обеспечивают термоокислительную защиту полимерной матрицы.

В большинстве случаев химический эффект действия антиоксидантов сопровождается структурно-химическим, поскольку оптимальные концентрации добавок способствуют совершенствованию кристаллической системы благодаря появлению сферолитных образований и лучшей организации надмолекулярной структуры; такое «самоармирование системы» служит существенным препятствием для проникновения кислорода и развития термоокислительных процессов. А, как известно, окисление кристаллизующихся полимеров протекает преимущественно в аморфных областях, в которые легче диффундирует кислород воздуха. Структурно-химический эффект стабилизации проявляется и тогда, когда проводят кристаллизацию полимера из раствора (например, полиэтилена из раствора в ксилоле при нагревании) в присутствии антиоксидантов. Антиоксиданты играют различные роли: одни из них, выполняя пластифицирующую функцию, способствуют взаимному упорядочению структурных элементов, другие будучи центрами структурообразования (зародышами кристаллизации), программируют характер образующейся структуры. Полученная при участии зародышей структура гораздо медленнее разрушается в ходе термоокисления полимера, сохранение же кристаллической структуры и упорядоченного состояния пролонгирует защиту от окисления.

Стойкость полимера к термоокислению оценивают, определяя период индукции в процессе непрерывного окисления полимерного образца на воздухе при повышенной температуре (например, для полиэтилена, при 200—250 °C).

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Среди свойств, которыми характеризуются полимерные материалы, используемые в современной технике, следует отметить радиационную стойкость.

Радиационная стойкость полимеров и полимерных материалов отражает, с одной стороны, их физико-химическую устойчивость, а с другой, техническую работоспособность при воздействии ионизирующих излучений, т. е. при работе атомных и термоядерных реакторов, ускорителей электронов, радиоизотопных установок, в условиях космического пространства и т. п.

Под *физико-химической устойчивостью* понимают способность полимерного материала сохранять исходные физические свойства, а также химический состав, строение и структуру.

Техническая работоспособность — сохранение заданного режима функционирования приборов, узлов, аппаратов в условиях радиационного воздействия.

Понятие радиационной стойкости полимеров, как весьма общее, охватывает их стойкость к любым радиационно-химическим превращениям и особенно к реакциям структурирования и деструкции. Следует заметить, что в радиационном материаловедении все обратимые и необратимые радиационные эффекты (см. гл. 1) рассматриваются как соответствующие повреждения.

4.1. ОЦЕНКА РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ

Радиационная стойкость полимеров прежде всего зависит от их химического строения. Зная строение макромолекул, можно в той или иной степени предсказать поведение полимера при воздействии ионизирующих излучений. О действии ионизирующих излучений на большинство промышленно выпускаемых пластмасс и эластомеров можно судить по рис. 4.1.

Полимеры, содержащие в макромолекуле двойные, сопряженные двойные связи, ароматические циклы, обладают большей стойкостью к действию ионизирующих излучений, чем полимеры с насыщенными связями. Это объясняется *диссипацией ионизирующего излучения*, т. е. рассеянием энергии на определенных структурных элементах макромолекулы. В радиационной химии это явление еще называют *эффектом «губки»*. Особенно характерна диссипация для структур с ароматическими ядрами. Резонансные структуры фенильного ядра обладают большим набором энергетических уровней, что облегчает быструю диссипацию поглощенной энергии излучения без каких-

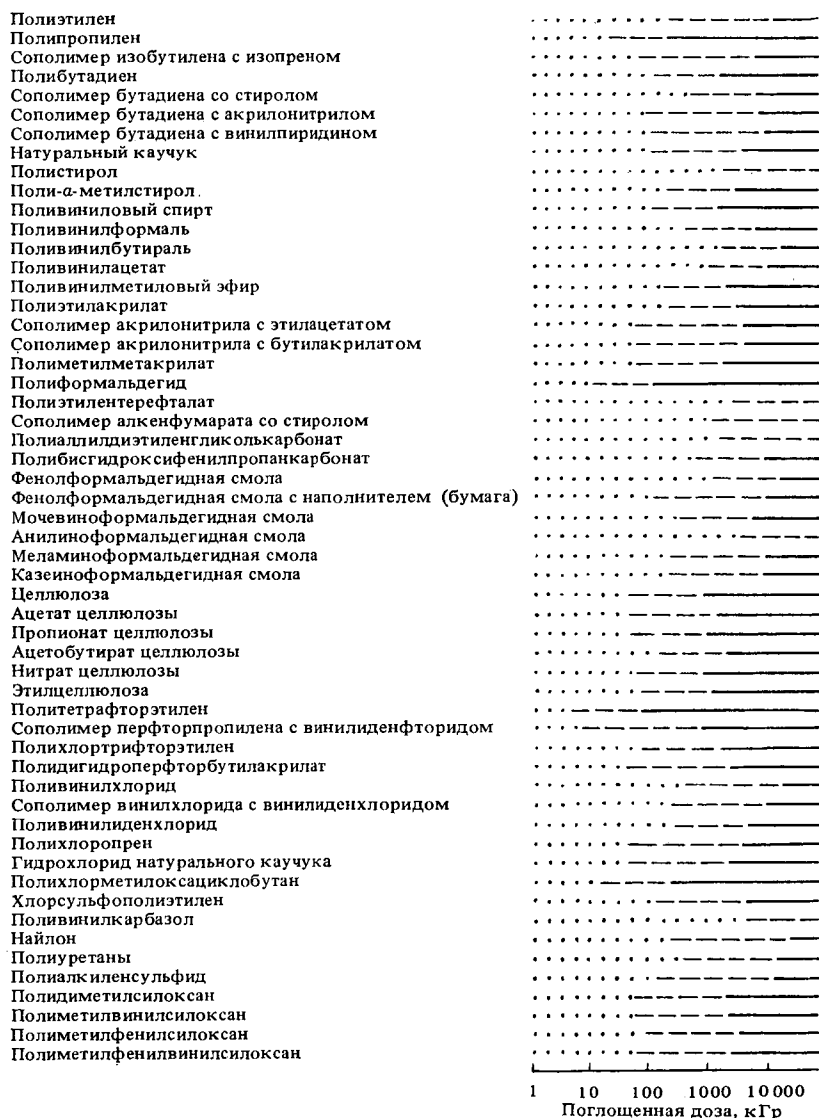


Рис. 4.1. Влияние ионизирующих излучений на промышленные полимеры (по данным С. Пиннера):
 незначительные повреждения; ---- повреждения; — глубокие повреждения

либо других побочных проявлений. Энергия ионизирующего излучения не локализуется на определенных связях, а рассредоточивается в результате явления резонанса по системе связей. Кроме того, молекулу бензола можно сравнить с субмикроскопическим металлическим кристаллом, внутри которого неко-

Таблица 4.1

Классификация полимеров по стойкости к нейтронному и γ -излучению*

Полимер	Допустимый поток нейтронов, нейтрон/см ²	Допустимая экспозиционная доза γ -излучения, Р
<i>Полимеры с очень низкой радиационной стойкостью</i>		
Политетрафторэтилен	10^{13}	10^5 — 10^6
Полиметилметакрилат	10^{14}	10^6
Бутилкаучук	—	10^6
<i>Полимеры с низкой радиационной стойкостью</i>		
Поливинилхлорид	10^{14}	$5 \cdot 10^7$ — 10^8
Ацетат целлюлозы	10^{14} — 10^{15}	$5 \cdot 10^8$ — $4 \cdot 10^7$
Фенолоформальдегидные смолы	$7 \cdot 10^{14}$	10^7
Полиамиды	$4 \cdot 10^{14}$	10^7 — $5 \cdot 10^7$
Бутадиенстирольный каучук	10^{15} — 10^{16}	10^7
Бутадиеннитрильный каучук	10^{15}	$5 \cdot 10^6$
<i>Полимеры со средней радиационной стойкостью</i>		
Полиэтилен	10^{17}	10^4
Полиэтилентерефталат	10^{17} — 10^{18}	10^4 — $2 \cdot 10^8$
Эпоксидные	10^{17}	$5 \cdot 10^8$
<i>Полимеры с высокой радиационной стойкостью</i>		
Полистирол	10^{18} — 10^{19}	$5 \cdot 10^9$

* По снижению физико-механических показателей на 25% после облучения полимера потоком нейтронов плотностью 10^{11} — 10^{12} нейтрон/(см²·с) или γ -излучением при мощности экспозиционной дозы 10^3 — 10^4 Р/с.

торые электроны свободны. Поэтому потеря любого электрона может быть частично компенсирована перераспределением остальных электронов без разрушения молекулы. И действительно в облученной молекуле имеет место перераспределение энергии.

Полимеры, содержащие связи C—F, C—Si, C—O, обладают более низкой радиационной стойкостью.

От микроструктуры полимеров существенно зависит не только радиационная стойкость, но и направленность основных радиационно-химических процессов, в соответствии с которой все полимеры делят на преимущественно сшивающиеся и деструктурирующие (см. табл. 3.1).

Классификация полимеров по радиационной стойкости приведена в табл. 4.1.

При оценке радиационной стойкости полимеров необходимо также учитывать и ряд других перечисленных ниже факторов.

Элементный состав полимера имеет значение лишь при воздействии нейтронного излучения, причем тем большее, чем больше сечение захвата или рассеяния нейтронов данными химическими элементами.

Фазовое состояние полимера. Эффективность радиационных превращений в полимерах повышается с переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое и, тем более, в вязкотекучее. Если полимер содержит аморфную и кристаллическую фазы, то радиационно-химические превращения легче протекают в аморфной фазе и в граничной области, чем в кристаллитах.

Дефектность полимерных материалов. В реальных твердых полимерах всегда имеются различного рода дефекты — микропустоты, микротрещины, примеси, границы раздела между фазами и т. д., которые влияют на пространственную локализацию энергии ионизирующего излучения с низкими значениями ЛПЭ. Поэтому радиационная стойкость полимера также связана с его предисторией.

Температура. Повышение температуры способствует увеличению скорости радиационно-химических превращений в полимерах. Особенно это заметно при переходе через температуру плавления или стеклования полимеров.

Давление. Скорость и направленность радиационно-химических превращений полимеров существенно зависят от внешнего давления. Например, при высоком давлении (порядка 3 ГПа) деструкция полимеров снижается. Эластомеры при действии давления сшиваются с высоким радиационно-химическим выходом (в 3—15 раз больше, чем при нормальном давлении), причем процесс развивается по цепному механизму.

Свет. Комбинированное воздействие ионизирующих излучений, УФ-, видимого и ИК-света вызывают в полимерах еще более глубокие физико-химические изменения, что необходимо учитывать при оценке их радиационной стойкости. В этом случае говорят о *фоторадиационной стойкости* полимеров.

В СССР радиационную стойкость полимеров и полимерных материалов оценивают по пятибалльной системе (табл. 4.2) при

Т а б л и ц а 4.2

Оценка радиационной стойкости полимеров и полимерных материалов

Степень радиационной стойкости	Радиационная стойкость, балл	Пределы коэффициента радиационной стойкости $K_{рс}$	Допустимое относительное изменение показателя
Весьма стойкий	1	$K_{рс} \geq 1,00$	Без изменений или увеличение
Стойкий	2	$0,90 \leq K_{рс} < 1,00$	Уменьшение не более чем на 10%
Умеренно стойкий	3	$0,75 \leq K_{рс} < 0,90$	Уменьшение на 10—25%
Нестойкий	4	$0,50 \leq K_{рс} < 0,75$	Уменьшение на 25—50%
Весьма нестойкий	5	$K_{рс} < 0,50$	Уменьшение более чем на 50%

следующих условиях: поглощенная доза 1 МГр, мощность поглощенной дозы 18 кГр/ч, температура 150 °С, в вакууме — остаточное давление 133 мкПа.

При оценке радиационной стойкости во внимание принимают изменение (или сохранение) физико-механических, электрических, тепловых, оптических, физико-химических и других свойств.

Ниже приведены для ряда полимеров значения поглощенной дозы ионизирующего излучения, при которых прочность уменьшается в 2 раза (облучение на воздухе при комнатной температуре):

	<i>D</i> , МГр		<i>D</i> , МГр
Политетрафторэтилен	0,01	Меламиноформальдегид-	4
Политрифторхлорэтилен	0,03	ная смола	
Полиметилметакрилат	0,3	Поликарбонаты	5
Поликапролактан	0,6	Полистирол	5
Полипропилен	1	Эпоксидная смола	15
ПЭВД	1	ЭД-10	
Поливинилхлорид	1,5	Композиции на основе	
Полиэтилентерефталат	2	эпоксидных смол:	
Полиэфирная смола		ЭТЗ-10	30
ТГМ-3	2	КМУ-1Л	30
ПЭНД	3	КМУ-4Л	30
Полиуретаны	3	Полиимиды	100

Согласно этим данным, наибольшей радиационной стойкостью обладают полиимиды, а наименьшей — фторопласты, особенно политетрафторэтилен, причем для этих двух групп полимеров изменение прочностных свойств происходит при поглощенных дозах, отличающихся на 4 порядка.

О влиянии γ -излучения (мощность поглощенной дозы 3 Гр/с), и ускоренных электронов (мощность поглощенной дозы 500 Гр/с) на диэлектрические характеристики ПЭНП, облученного на воздухе при 25 °С можно судить по приведенным ниже данным:

Поглощенная доза, МГр	0	0,3	1,0	1,0*	3,0
$\text{tg } \delta \cdot 10^3$ при частоте 10^6 Гц	0,96				
γ -излучение		4,10	5,6	—	13,00
ускоренные электроны		0,33	—	1,10	1,43
ϵ при частоте 10^6 Гц	2,3				
γ -излучение		—	2,8	—	3,0
ускоренные электроны		2,7	—	2,7	2,7

* Обработка ускоренными электронами при температуре 100 °С.

Все неполярные полимеры при облучении на воздухе окисляются, вследствие чего увеличивается $\text{tg } \delta$. Поскольку скорость окисления зависит от диффузии кислорода воздуха в массу образца, то изменение $\text{tg } \delta$ связано с размерами и степенью кристалличности образца, а также с мощностью поглощенной дозы.

4.2. ПРИНЦИПЫ ПОВЫШЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ. РАДИАЦИОННАЯ ЗАЩИТА

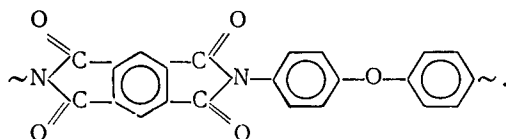
Радиационная защита — явление, обратное радиационной сенсibilизации. Оно имеет очень большое значение, поскольку позволяет продлить жизнь полимерным материалам, находящимся в поле ионизирующих излучений.

Различают *внутреннюю и внешнюю радиационную защиту*. Диссипацию энергии ионизирующего излучения можно усилить введением соответствующих структурных элементов непосредственно в химическую структуру макромолекулы (внутренняя защита) или в виде химически не связанных добавок (внешняя защита). Наиболее эффективными структурами такого рода являются ароматические соединения. Так, ароматические углеводороды имеют низкие потенциалы ионизации и отличаются большим числом низколежащих возбужденных состояний, поэтому их введение обеспечивает повышение радиационной стойкости систем.

4.2.1. Внутренняя защита

Полимеры, содержащие ароматические ядра, системы сопряженных связей и другие структурные элементы, обеспечивающие диссипацию ионизирующих излучений, отличаются стойкостью к действию радиации. В такого рода структурах действует фактор внутренней радиационной защиты.

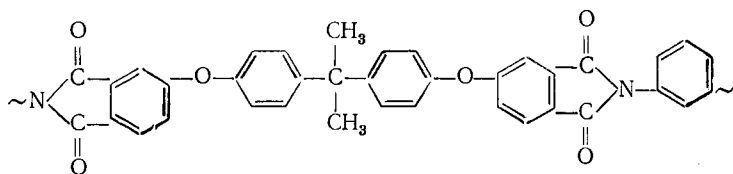
Одним из наиболее радиационно-стойких классов полимеров являются полиимиды. Примером может служить полиимид ПМ-1, или ПИ-1 (за рубежом каптон, или Н-пленка), который получают поликонденсацией пиромеллитового ангидрида с диаминодифениловым эфиром:



Такой полимер выдерживает действие ионизирующих излучений до поглощенных доз 10^7 Гр. Так, электрическая прочность полимера после обработки его поглощенной дозой 30 МГр снижается всего с 58 до 54 кВ/мм.

Для такого полимера отмечено резкое возрастание электрической проводимости после радиационной обработки в вакууме (2 мПа) при комнатной температуре и поглощенных дозах более 10^5 Гр. Однако этот эффект наведенной электрической проводимости (под пучком) является обратимым. ПМ-1 — уникальный материал, который ведет себя как высокоомный полупроводник *p*-типа.

Для полиимида со структурой



$G_{\text{сш}}=0,014$ и $G_{\text{д}}=0,005$, что более чем в 100 раз меньше, чем у полиэтилена.

Рассмотрим явление внутренней радиационной защиты на примере полиизобутилена — типично деструктирующего полимера. С целью повышения радиационной стойкости полиизобутилена вводят в цепь его макромолекулы мономерные звенья стирола, т. е. получают линейный статистический сополимер изобутилена и стирола, радиационно-химический выход разрыва главной цепи для которого указан ниже:

Содержание стирола, %	0	20	50	80
$G_{\text{д}}$	5,9	3	1,8	1

По падению $G_{\text{д}}$ можно судить об эффективности защитного действия вводимых стирольных мономерных звеньев.

Аналогичные результаты получены и для сшивающегося полимера — полиэтилена (ПЭНП). При изучении поведения сополимера этилена со стиролом в широком интервале составов (молярная доля стирола от 1 до 85%) под действием радиации показано, что наличие стирола снижает эффективность процессов сшивания, уменьшает образование водорода и других газов, а также непредельных связей. При молярной доле стирола 5% в таком сополимере защитное действие одного стирольного мономерного звена распространяется на три соседних этиленовых, а при молярной доле стирола 10% — на 8—10 мономерных звеньев этилена.

Количественно эффективность защиты по Чарлзби выражается коэффициентом (или фактором) защиты p :

$$p = (D - D_0)/D,$$

где D_0 и D — поглощенная доза, характеризующая определенные молекулярные изменения, в исходном полимере и в полимере, содержащем данный защитный структурный элемент.

Если вместо поглощенных доз использовать соответствующие им значения радиационно-химических выходов, то уравнение Чарлзби для p примет следующий вид:

$$p = (G_0 - G)/G.$$

Поскольку для сшивающихся полимеров о молекулярных изменениях можно судить по дозе гелеобразования $D_{\text{г}}$, то в этом

случае удобно пользоваться следующим выражением для коэффициента защиты:

$$\rho = (D_r - D_r^0) / D_r,$$

где D_r^0 — доза гелеобразования для незащищенного полимера; D_r — доза гелеобразования для полимера с защитным элементом (фрагментом).

4.2.2. Внешняя защита. Антирадные добавки

Внешняя защита осуществляется путем добавок *антирадов* (или *протекторов*) — веществ, повышающих радиационную стойкость полимеров. Эти добавки не входят в состав макромокул. Их содержание невелико, а производимая ими защита весьма эффективна (рис. 4.2). Антирадные добавки находят широкое применение и в радиобиологии как агенты, защищающие живые организмы от поражения излучениями.

Однако внешняя защита в отличие от внутренней имеет недостаток, заключающийся в миграции введенных антирадных добавок в ряде случаев на поверхность полимерного объекта («выпотевание») и их улетучивании со временем, отчего эффект защиты ослабевает. Даже при наилучшем совмещении добавки с полимером, благодаря ее введению через раствор, все же не обеспечивается такая связь добавки с полимером, как при внутренней защите.

Высокомолекулярные антирады, подобно высокомолекулярным антиоксидантам лучше совмещаются с полимерной основой,

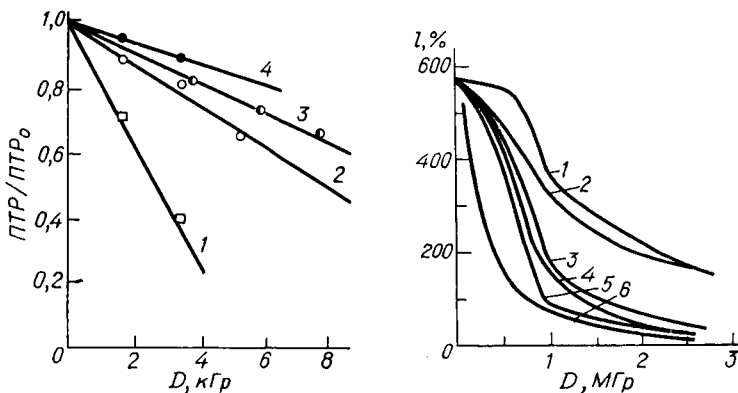


Рис. 4.2. Зависимость отношения показателей текучести расплава полиэтилена (обработанного и необработанного электронным излучением) PTR/PTR_0 от поглощенной дозы, свидетельствующая о защитном действии антирадных добавок (ускоренные электроны с энергией 2 Мэв при 20 °С) (по данным Д. Ллойда):

1 — полиэтилен без добавки; 2 — 0,5% ионкса; 3 — 0,2% ионола; 4 — 0,2% этилглюкомыны

Рис. 4.3. Влияние антирадных добавок (0,15 моль) на зависимость относительного удлинения l облученного полиэтилена от поглощенной дозы (по данным Н. С. Тихомировой и В. И. Серенкова):

1 — 2,2-тиобис(4-метил-6-трет-бутилфенол); 2 — фенантрен; 3 — дитиобисбензтиозол (альтакс); 4 — β -нафтол; 5 — меркаптобенздисульфид (каптаск); 6 — без добавки

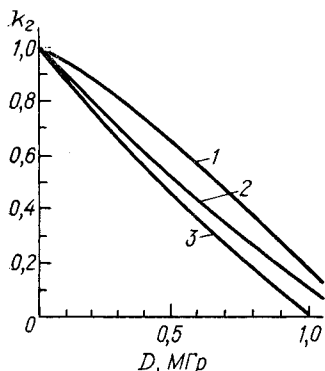


Рис. 4.4. Влияние динитрофенолов с различным положением заместителей на зависимость коэффициента защиты k_2 полиэтилена от поглощенной дозы (по данным Д. Турнера):

1 — о-динитрофенол; 2 — м-динитрофенол; 3 — п-динитрофенол

чем низкомолекулярные, и вследствие устранения типичного для классических низкомолекулярных добавок недостатка — выпотевания — более эффективны.

Полиэтилен является полимерным объектом, на примере которого наиболее подробно исследована внешняя радиационная защита.

Об эффективности действия антирадов можно судить по изменению какого-либо физико-механического показателя, например относительного удлинения (рис. 4.3). С использованием уравнения Чарлзби предложено проводить количественную оценку эффективности антирадных добавок для сшивающихся полимеров по коэффициентам k_1 и k_2 :

$$k_1 = 1 - l/l_d; \quad k_2 = 1 - D/D_d,$$

где k_1 — коэффициент сохранения эластичности; k_2 — коэффициент защиты; l и l_d — относительное удлинение полимера без добавки и с добавкой после воздействия определенной поглощенной дозы; D и D_d — поглощенная доза, при которой наблюдается определенное изменение эластичности полимера без добавки и с добавкой.

Таким образом, коэффициент защиты k_2 характеризует долю энергии излучения, отведенную добавкой от полимера. На рис. 4.4 представлено изменение k_2 полиэтилена с поглощенной дозой в присутствии динитрофенолов. Ниже приведены значения коэффициента защиты k_2 для полиметилметакрилата при введении 10% различных добавок:

Этилмеркаптан	0,93	Анилин	0,59
Бензохинон	0,70	Трифениламин (1%)	0,57

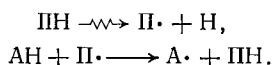
В случае деструктурирующих полимеров, например полиизобутилена, коэффициент защитного действия добавок k_2 определяют по формуле:

$$k_2 = (F_0 - F)/F_0,$$

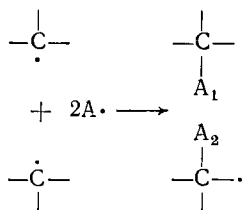
где F_0 и F — число молекулярных разрывов на 1 г полимера в отсутствие и в присутствии добавки.

По механизму действия антирадные добавки можно разделить на две группы. При использовании добавок первой группы осуществляется перенос энергии от полимера к добавке без химических изменений в полимере. При этом добавка либо рассеивает энергию (если это активный диссипирующий агент), либо сама изменяется или разрушается. В последнем случае

она выходит из игры и является «жертвенной добавкой». Антирадные добавки второй группы могут «залечивать» дефект. Если образуется полимерный радикал $\text{П}\cdot$, то антирадная добавка АН может отдавать водород, превращаясь в малоактивный радикал $\text{А}\cdot$.



Если из полимера возникает радикал, добавка может реагировать с ним раньше, чем он вступит в другие реакции. Например, с радикалами сшивающихся полимеров молекулы добавки могут реагировать с образованием стабильных боковых групп:



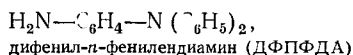
В случае деструктурирующих полимеров добавка А может соединить (сшить) два концевых макрорадикала и таким образом «залечить» повреждение, вызванное излучением:



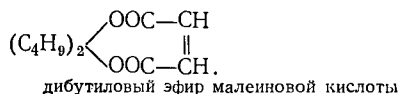
Если при ионизации от макромолекулы оторван электрон, добавка может служить электронодонором и т. п.

Антирадные добавки имеют свою специфику по сравнению с обычными стабилизаторами. Ниже приведены типичные стабилизаторы (ПЭНП).

Не активные как антирады:



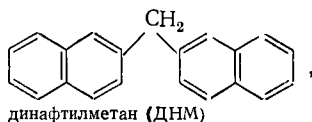
продукт конденсации фенола со стиролом (Р-24),

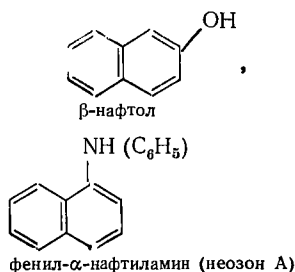


Активные как антирады:

Оловоорганические соединения.

Весьма активные как антирады:





Эффективность последних антирадов обусловлена диссипирующим действием ароматических ядер.

Для обеспечения внешней радиационной защиты требуется введение небольших количеств антирадов. Как видно из рис. 4.5, максимальные отклонения в концентрации антирада от простого аддитивного расчета (пунктир на рис. 4.5) находятся вблизи 2%. Именно при этом достигается максимальное защитное действие добавки против сшивания и деструкции (газовыделение) в бутадиенстирольном сополимере. Такое неаддитивное действие антирада связывают с переносом заряда или энергии возбуждения.

В качестве антирадных добавок используют соединения, имеющие один или более подвижных атомов водорода, которые после передачи этого атома образуют неактивный радикал. Это обычно ароматические амины, хиноны, ароматические азот-, гидроксил- и серусодержащие соединения.

Действие антирадных добавок в большей степени сказывается на защите полимера от деструкции, чем от сшивания, причем на воздухе это проявляется сильнее, чем в инертной среде (табл. 4.3).

Поскольку влияние антирадных добавок на G_d не может быть определено из уравнения Чарлзби — Пиннера (см. раздел 3.3.3), так как их действие проявляется в области предгелеобразования, значения G_d , приведенные в табл. 4.3, получены определением релаксации напряжения облученных образцов.

Количественная картина внешней защиты полиэтилена представлена в табл. 4.4, из которой следует, что биссоединения как сульфидного, так и фенольного (аль-

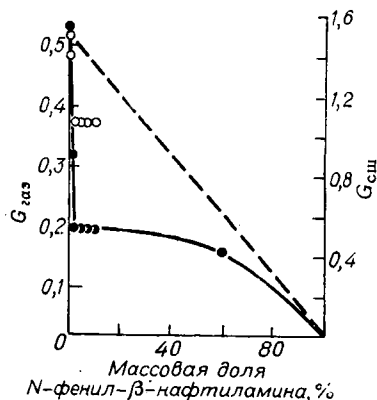


Рис. 4.5. Влияние добавки N-фенил-β-нафтиламина на радиационно-химические выходы газообразования $G_{\text{газ}}$ (○) и сшивания $G_{\text{сш}}$ (●) бутадиенстирольного сополимера (по данным Д. Блечфорда и Р. Робертсона)

Таблица 4.3

Влияние антирадных добавок на радиационно-химические выходы сшивания и деструкции для резиновой смеси на основе натурального каучука

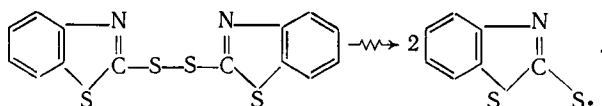
Антирадная добавка*	$G_{\text{сш}}$		$G_{\text{д}}$	
	вакуум	воздух	азот	воздух
Контрольный образец резиновой смеси**	1,9	0,29	2,7	13
N-Циклогексил-N'-фенил-п-фенилендиамин	1,3	0,33	1,2	1,4
6-Фенил-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин	0,83	0,19	1,9	4,2
N,N'-Диоктил-п-фенилендиамин	0,87	0,12	1,5	5,0
2-Нафтиламин	0,87	0,30	1,6	5,6
1,4-Нафтохинон	1,1	0,48	2,0	5,6
Фенилгидрохинон	1,1	0,46	2,2	5,4
β -Нафтол	1,1	0,24	1,3	4,1
N,N'-Дифенил-п-фенилендиамин (35%) + фенил- α -нафтиламин (65%)	0,97	0,27	1,4	3,7

* 5 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) каучука.

** Содержащий 50 ч. (масс.) канального технического углерода, 1 ч. (масс.) N-фенил- β -нафтиламина на 100 ч. (масс.) каучука.

такс, 2246, CAO-6) типа существенно эффективнее соответствующих монопроизводных (каптакс, ионол).

Дисульфиды при воздействии радиации распадаются на два радикала. Ниже это показано на примере альтакса:

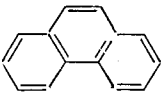
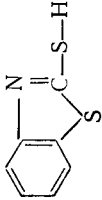
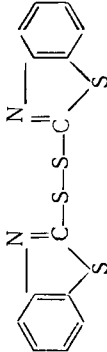


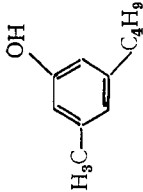
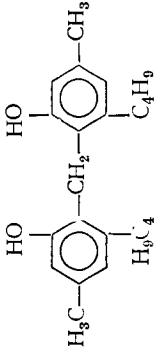
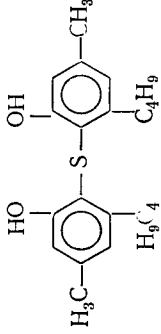
Далее эти радикалы рекомбинируют (или диспропорционируют) с макромолекулярным радикалом, «залечивая» дефект. Радиационно-химический выход радикалов G_R в полиэтилене с добавкой 3% альтакса снижается до 2,6 с 3,4 для чистого полиэтилена, т. е. примерно на 20%. Такая же добавка фенантрена (3%), в случае которого имеет место перенос энергии от полиэтилена на добавку, снижает G_R до 2,9. Таким образом, действуя по разным механизмам, эти добавки приводят примерно к одинаковым результатам.

Для внешней радиационной защиты изоляции кабелей на основе тройного сополимера этилена, пропилена и диена предложен очень эффективный антирад, обладающий к тому же огнезащитным действием. Это бромированный аценафтилен в мономерной (I, растворим в горячем ацетоне) или конденсированной (II, не растворим в горячем ацетоне) форме, который

Эффективность внешней радиационной защиты полиэтилена антирадиационными добавками

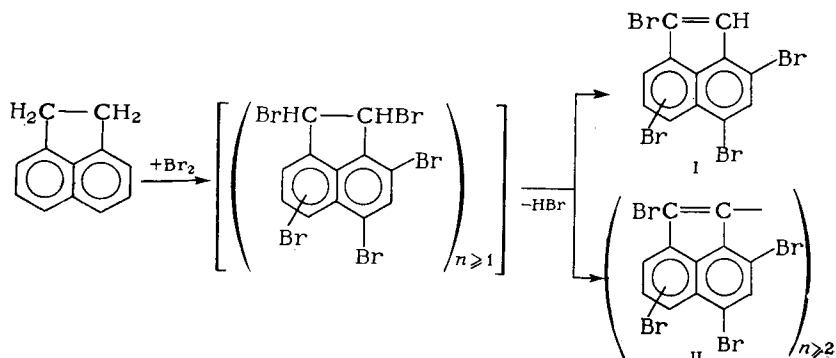
Массовая доля антирадиационной добавки 3%, относительное удлинение l образца до воздействия радиации 550%.

название	Антирадиационная добавка	химическое строение	l %, при поглощенной дозе		k_1 при поглощенной дозе		k_2	Фактор перераспределения энергии*, %
			10 кГр	50 кГр	10 кГр	50 кГр		
Без добавки	—	—	170	40	—	—	—	—
Фенантрен			408	100	0,58	0,60	0,75	25
Меркаптобензодисульфид (каптакс)			304	73	0,44	0,45	0,50	5,7
Дитиобисбензотриазол (альтакс)			440	138	0,61	0,71	0,38	12,5

Ионол		—	—	—	—	—	0,32	10,6
2,2'-Метиленбис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) (2246)		350	—	0,50	—	—	0,75	25
2,2'-Тиобис(4-метил-6-трет-бутилфенол) (CAO-6)		438	—	0,61	—	—	0,80	26,6

* Отношение доли энергии излучения, поглощенной добавкой, к ее концентрации.

синтезируют следующим образом:



Бромирование проводят в присутствии ZnCl_2 при $5-10^\circ\text{C}$ в темноте, дегидробромирование — в спиртовом растворе KOH .

В табл. 4.5 приведены коэффициенты защиты k_2 разрушающего полимера — полиизобутилена в присутствии некоторых антирадов. Действие антирадов проявляется только в небольшом интервале поглощенных доз; при повышении доз защита снижается. Так как приведенные в табл. 4.5 соединения являются электронодонорными, их защитное действие обусловлено, вероятно, процессами, связанными с нейтрализацией активных продуктов радиолиза, т. е. с переносом электрона от ароматических соединений к макромолекулярному катион-радикалу.

Для фторполимеров, содержащих водород, в качестве антирадных добавок эффективны оксиды металлов (CaO , MgO , TiO_2), которые связывают F_2 и HF , образующиеся при радиолизе полимеров.

Полная защита органических систем от радиации невозможна, но радиационная чувствительность их может быть ослабле-

Таблица 4.5

Коэффициент защиты полиизобутилена при облучении на воздухе

Антирад	Массовая доля антирада, %	k_2 при поглощенной дозе	
		5 кГр	30 кГр
Азобензол	0,1	0,29	0,18
	5,0	0,60	0,50
<i>n</i> -Аминофенол	0,1	0,27	0
	5,0	0,19	0,13
α -Динитрофенол	0,1	0,43	0
	5,0	0,48	0,03

на, по крайней мере на два порядка. Ниже приведены основные механизмы внешней защиты полимеров на различных стадиях радиационно-химического процесса.

Стадия

Поглощение энергии излучения. Внутри- и межмолекулярная передача энергии электронного возбуждения

Ионизация полимерной молекулы с последующей рекомбинацией электрона и полимерного иона. Образование сверхвозбужденных состояний и диссоциация полимерной молекулы

Разрыв связи C—H, отрыв атома водорода, образование полимерного радикала

Отщепление второго атома водорода с образованием H₂ и второго макрорадикала или двойной связи

Диспропорционирование или рекомбинация полимерных радикалов с образованием межмолекулярной химической связи

Действие защитной добавки

Рассеивание полученной добавкой энергии электронного возбуждения в виде теплоты или длинноволнового электромагнитного излучения без существенных изменений

1) Передача электрона полимерному иону без последующего возбуждения

2) Акцептирование электрона и снижение вероятности реакций нейтрализации с образованием возбужденных молекул.

Передача атома водорода полимерному радикалу

Акцептирование атома водорода и предупреждение его последующих реакций

Взаимодействие с полимерными радикалами с образованием стабильной молекулы

Идеальная внешняя защита должна быть эффективной при различных механизмах, чтобы обеспечить «перехват» нежелательных реакций на всех стадиях радиационно-химического воздействия.

В качестве антирадов для *рассеивания энергии* электронного возбуждения рекомендуются соединения, содержащие ароматические фрагменты, преимущественно углеводороды; для обеспечения *передачи электрона* макромолекулярному иону — электронодонорные соединения: ароматические амины и диамины, полизамещенные фенолы и полифенолы; в качестве *электроакцепторных добавок* — нитро- и галогенорганические соединения, хиноны, хинонимины, а в качестве добавок, обеспечивающих *перенос водорода, реакции со свободными радикалами* — ароматические амины, фенолы, серусодержащие соединения, фосфиты, производные стерически затрудненного пиперидина, спиновые ловушки.

ПРИКЛАДНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Радиационно-химическая технология полимеров — перспективное направление развития химической промышленности, а также отраслей, использующих полимерные материалы. Радиационные процессы требуют меньших затрат энергии, чем традиционные химические процессы. Так, на радиационную вулканизацию энергии расходуется в 3—6 раз меньше, чем на термохимическую. Это следует из расчета, согласно которому для создания приемлемой по технологии плотности сетки при радиационной вулканизации каучука требуется поглощенная доза 80 кГр, что соответствует расходу энергии 80 Дж/г. При термохимической вулканизации при 150°C для достижения такой же плотности сетки затрата энергии составляет 281 Дж/г. Этот пример наглядно показывает, что радиационная технология является энергосберегающей.

Радиационная технология или совсем не продуцирует вредных отходов, или существенно снижает их объем, не загрязняет воздух и требует меньшего расхода воды. Поэтому с экологической точки зрения радиационная технология предпочтительнее, чем традиционная термохимическая.

К 1987 году в мире было создано около 450 промышленных радиационно-технологических установок с использованием ускорителей электронов и около 140 установок с источниками γ -излучения ^{60}Co . Они производили продукции более чем на 3 млрд. долларов в год с ежегодным приростом 15—20%. Ведущее положение среди производителей занимают фирмы США и Японии.

5.1. ПРИНЦИПЫ ОТБОРА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

Из различных химических процессов, которые могут быть осуществлены методом радиационно-химической технологии, отбираются лишь отдельные. Для отбора анализируют интересующий процесс на 1) технический эффект от его внедрения, 2) социальный эффект, 3) энергоемкость, 4) общий экономический эффект.

Технический эффект включает: а) уникальность данного процесса, реализуемого только при использовании радиационной технологии в результате чего получают новый материал или известный ранее, но с новыми свойствами; б) существенное облегчение условий производства известного материала с известными свойствами; в) доступность реализации радиационного метода по сравнению с традиционным, т. е. техническую осуществимость радиационного производства; сюда входит выбор

источника излучения — важнейшего элемента радиационной стадии производства, радиационно-химического реактора и исключение аппаратурных элементов технологии нерадиационной стадии процесса; г) обеспечение радиационной безопасности процесса (альтернативно с социальным эффектом) в отношении как обслуживающего персонала, так и отсутствия наведенной радиоактивности в продуктах радиационной обработки.

Социальный эффект в первую очередь касается охраны окружающей среды, очистки промышленных стоков, а также радиационной безопасности процесса и влияния продукции, полученной в результате радиационного воздействия, даже при ее абсолютной радиационной безвредности, на психологию потребителя.

Что касается *энергоёмкости*, то приведенный на стр. 218 пример уже показывает существенное преимущество радиационных процессов.

При расчете *общего экономического эффекта*, существенно зависящего от масштабов потребности в продукте радиационного процесса, необходимо учитывать все решающие факторы в сравнении с использованием обычных традиционных методов. Для примера отметим, что производство полимерной кабельной изоляции при радиационном способе сшивания обходится в 3 раза дешевле, чем при термохимическом.

Разработка аппаратурного оформления радиационного технологического процесса получения или переработки полимеров связана с решением трех самостоятельных, а по сути дела связанных воедино задач: 1) выбор источника излучения; 2) создание специального оборудования для радиационной и нерадиационной стадий процесса; 3) составление рецептов, подбор радиационных и иных условий процесса, обеспечивающих достижение оптимальных технико-экономических показателей. Это можно успешно выполнить лишь после предварительной надежной научно-исследовательской проработки.

Производительность радиационно-технологической установки Q (в кг/ч) приближенно оценивается следующим образом:

$$Q = 3,6 \cdot 10^3 P' \eta / D,$$

где P' — мощность источника излучения, кВт; η — коэффициент использования мощности источника излучения, т. е. отношение мощности поглощенного излучения к полной мощности источника; D — поглощенная доза излучения, кГр.

Для промышленных процессов, как правило, $D \leq 200$ кГр; при использовании ускорителей электронов, характеризующихся высокими мощностями дозы ($D = \dot{D} \tau$), значения D могут быть выше.

С учетом радиационно-химического выхода G используемой реакции Q можно выразить в виде:

$$Q = 3,74 \cdot 10^{-4} G M P' \eta,$$

где M — молекулярная масса исходного вещества.

Для цепных процессов с высоким радиационно-химическим выходом ($G \geq 10^3$), например полимеризационных, приемлемая производительность достигается при использовании мономеров с молекулярной массой $10-10^2$. Для нецепных процессов, например структурирования, даже при низких значениях радиационно-химического выхода ($G \approx 1$) вследствие большой молекулярной массы полимерных объектов радиационной обработки ($M \geq 10^4$) получают значения производительности, характерные для эффективных технологических процессов. Ниже приведены примерные значения поглощенной дозы D и производительности Q в расчете на 1 кВт мощности источника излучения для некоторых радиационно-химических процессов:

	D , кГр	Q , кг/ч
Деструкция целлюлозы	5—50	575—60
Прививочная полимеризация	5—50	575—60
Повышение адгезии поверхности полиэтилена	20—30	145—100
Отверждение покрытий	30—160	100—20
Эмульсионная полимеризация	50—100	60—30
Вулканизация кремнийорганических эластомеров	50—150	60—20
Производство термоусаживающихся изделий	100—250	30—12
Сшивание термопластов	100—400	30—7
Изготовление стеклопластиков	100—400	30—7

Снизить необходимую поглощенную дозу, а это одно из основных требований к современным радиационно-химическим процессам в технологии полимеров, можно путем сенсibilизации.

5.2. ВЫБОР ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЙ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ РАЗНЫХ ТИПОВ. ОРГАНИЗАЦИЯ ПОТОЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ И ЭНЕРГОХИМИЧЕСКИХ КОМБИНАТОВ ПРИ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРАХ

Проблемы выбора источников излучений мы уже касались в гл. 1, когда речь шла о проникающей способности различных видов ионизирующих излучений. При обработке объектов различной плотности и толщины в зависимости от проникающей способности излучения рекомендуются либо источники γ -излучения (например, ^{60}Co , радиационные контуры), либо ускорители электронов.

Промышленные гамма-установки (см. табл. 1.1) используются преимущественно для радиационной обработки блочных, толстостенных и других подобных объектов. В СССР имеется опыт промышленной эксплуатации радиационно-химических установок с источниками γ -излучения ^{60}Co : 1) для производства самослипающихся термостойких изоляционных материалов — установка РВ-1200 производительностью 400 т/год, работает с 1971 г. (см. раздел 5.3.7); 2) для производства паркета из мо-

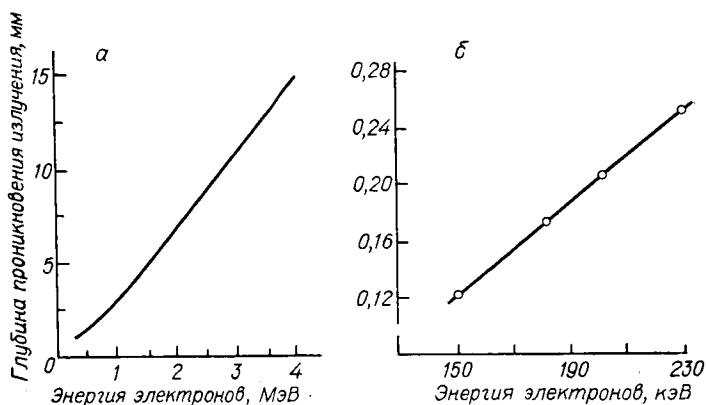


Рис. 5.1. Зависимость глубины проникновения электронов в полимерный материал плотностью 1 кг/м^3 от их энергии для среднеэнергетичных ускорителей (а) (по данным Р. Бекера) и для низкоэнергетичных ускорителей (б) (по данным В. Цеха)

дифицированной древесины — установка ГУД-300 производительностью 100 тыс. $\text{м}^2/\text{год}$, работает с 1975 г. (см. раздел 5.3.9.1); 3) для радиационно-химического модифицирования текстильных материалов — установка «Полет» производительностью 400 т/год с активностью облучателя 7,4 ПБк (см. раздел 5.3.3.1).

Наибольшая эффективность процессов радиационной обработки тонкослойных объектов (отверждение лакокрасочных покрытий, придание термостойкости или эффекта «памяти» пленке и т. п.) достигается на ускорителях электронов; в этом случае КПД радиационно-химических аппаратов выше, чем при использовании гамма-установок. В радиационно-химической технологии ускорители электронов находят более широкое применение, чем источники γ -излучения, причем ускорители электронов с повышенной энергией можно использовать и для обработки более «толстых», чем пленка, объектов. На рис. 5.1 приведена зависимость глубины проникновения электронов от их энергии. Полезную глубину проникновения излучения (см. рис. 1.7) $r_{\text{п}}$ (в см) рассчитывают по формулам:

$$r_{\text{п}} = E_0^2 / (3\rho) \quad \text{при } E_0 \leq 1 \text{ МэВ},$$

$$r_{\text{п}} = E_0 / (3\rho) \quad \text{при } E_0 > 1 \text{ МэВ},$$

где E_0 — энергия электронов ускорителя, МэВ; ρ — плотность облучаемого материала, г/см^3 .

Для радиационной вулканизации эластомеров, модификации полимеров прививкой и других подобных целей целесообразно применять ускорители электронов с энергией до 5 МэВ, а не источники γ -излучения, так как последние характеризуются ма-

лой мощностью дозы излучения и для набора необходимой поглощенной дозы требуется длительное время. С другой стороны, в условиях радиационной обработки на гамма-установках велика роль диффузионных процессов. Например, при облучении на воздухе протекают окислительные реакции, поэтому процессы приходится проводить в инертной среде, что усложняет технологию и удорожает производство. В случае модификации полимеров прививкой появляется возможность играть на различной скорости реакции прививки и гомополимеризации прививаемого мономера: при высокой мощности дозы излучения вклад последней реакции существенно снижается.

Чтобы избежать появления наведенной радиоактивности в полимерных продуктах радиационной обработки, в промышленности не следует использовать ускорители электронов с энергией выше 3 МэВ.

О производительности радиационных установок с ускорителями электронов дает представление следующий пример. Полная установочная стоимость ускорителя электронов с энергией 1 МэВ мощностью 50 кВт с защитой и конвейерной линией подвода объектов на облучение около 1 млн. долларов. Если имеет место 80%-е использование пучка электронов при поглощенной дозе 50 кГр, такая установка обеспечивает радиационную обработку 2900 кг продукции в 1 ч. Наибольшая эффективность достигается для поточных процессов, когда оборудование используется по целевому назначению максимальное время.

В СССР работает ряд радиационно-химических установок с ускорителями электронов. На опытных установках применяется ускоритель ЭУ-0,4, созданный на основе рентгеновского аппарата для промышленной дефектоскопии (просвечивания) РУП-400 с энергией выведенного пучка электронов 0,35 МэВ и мощностью 1 кВт. Ускоритель ЭУ-0,4 предназначен для проведения радиационных процессов в тонких пленках и газах (при давлении 1,1 МПа), он используется также в установке «Пикап» для радиационного модифицирования текстильных материалов прививкой. На основе этого же ускорителя функционирует опытно-промышленная установка «Полирад» для производства термоусаживаемой полиэтиленовой пленки «полирад».

Ускоритель «Электрон-3» (энергия 0,7 МэВ, мощность пучка 7 кВт) используется на установке «Пластик» для производства термоусаживаемой полиэтиленовой пленки «термоплен» производительностью 300 т/год, на установке «Поплин» для радиационного модифицирования хлопчатобумажных тканей производительностью 50 м/мин. С тем же ускорителем работает опытный участок по отверждению лакокрасочных покрытий на древесине и металле. На основе ускорителя «Электрон-3М» действует опытно-промышленная линия ЛРХ-140 (совместная разработка специалистов СССР и ГДР) для получения тканей с антимикробными свойствами, несминаемой, малоусадочной и антистати-

ческой отделкой, а также для локальной модификации тканей (см. раздел 5.3.3.1).

В нашей стране, кроме того, разработаны и внедрены следующие промышленные установки с использованием ускорителей электронов. Ускоритель КГЭ-500 (каскадный генератор, энергия 0,5 МэВ, мощность пучка 0,7 кВт) производительностью 30 м/ч применяется в радиационно-химической установке для производства самослипающихся термостойких изоляционных материалов (см. раздел 5.3.7). Ускорители ЭЛВ-1 (энергия 0,7 МэВ, мощность пучка 20 кВт) и ЭЛВ-2 (энергия 1,5 МэВ, мощность пучка 20 кВт) используются для облучения изоляции проводов и кабелей (см. раздел 5.3.5). Ускорители «Аврора-1» (энергия 0,5 МэВ, мощность пучка 20 кВт, производительность $6 \cdot 10^5$ м²/год) и «Аврора-2» (энергия 0,5 МэВ, мощность пучка 25 кВт, производительность $7,5 \cdot 10^5$ м²/год) применяются на телевизионных заводах для отверждения полиэфирных покрытий на деревянных деталях футляров телевизоров.

За рубежом в 80-е годы наибольшее распространение получили низкоэнергетичные ускорители электронов (150—350 кэВ) с высокой плотностью тока пучка (до 450 мА/м), которые обеспечивают высокую конверсию электрической энергии в ускоренные электроны и большую скорость процесса (более 100 м/мин). Эти ускорители активно вытесняют ускорители классических типов из процессов обработки поверхностей или тонких пленок. Главное техническое ограничение низкоэнергетичных ускорителей — глубина проникновения излучения. Так, при энергии 300 кэВ пучок проникает в слой пластмасс на глубину 0,4 мм.

Ниже представлены результаты радиационной обработки при получении термоусаживающейся упаковочной полиэтиленовой пленки марки алкатен 501 толщиной 0,2 мм и шириной 103 мм на ускорителе Ван де Граафа, VEB TuR (ГДР, энергия 2 МэВ, напряжение 1,2—2 МВ, сила тока пучка 0,2 мА, мощность пучка 0,4 кВт) и на ускорителе с линейным катодом 175 Electrocertain СВ (США, энергия 175 кэВ, напряжение 150—175 кВ, сила тока пучка 10 мА, мощность пучка 1,75 кВт, лабораторный вариант) при одинаковой поглощенной дозе излучения:

	Ускоритель Ван де Граафа	Ускоритель с ли- нейным катодом
Проход пленки под пучком	Один проход плен- ки, сложенной впятеро	Один проход с од- ной стороны, вто- рой — с другой
Скорость конвейера, м/мин	1,44	15,0
Выход продукции, кг/ч	2,88	15,0
Поглощенная доза, кГр	40,0	40,0
Напряжение, кВ	1800	175
Сила тока пучка, мА	0,18	2,9 (28 мА/м)
Мощность пучка, Вт	324	507
Мощность, поглощенная полиэтиле- ном, Вт	32	150

Общая подводимая мощность, кВт	8,0	3,5
Эффективность использования пучка, %	9,9	30
Эффективность использования мощности, %	0,4	4,3

Свойства облученной полиэтиленовой пленки практически одинаковы.

Таким образом, приведенные данные, полученные не в оптимальных условиях работы ускорителя с линейным катодом (см. табл. 1.2), показывают большую производительность низкоэнергетичных ускорителей. К 1987 г. в мире их было установлено около 100 для радиационной обработки тонкослойных полимерных систем: пленок и покрытий на пластмассах, древесине, металле, бумаге, текстильных материалах и др.

Советские специалисты большое внимание уделяют возможности использования ядерных реакторов атомных электростанций для радиационно-химических производств. На базе реакторов можно создавать радиационные контуры с использованием разных рабочих веществ. Принципиальная схема такого радиационного контура была приведена на рис. 1.2. С использованием в качестве неделящегося рабочего вещества сплавов индия проектируются радиационные контуры для энергетических реакторов как канального (например, РБМК), так и корпусного (например, ВВЭР) типа при некоторых атомных электростанциях. На рис. 5.2 показана схема наиболее перспективного варианта радиационного контура, спроектированного для реактора РБМК. Генератор активности принято размещать в третьем ряду графитовых блоков отражателя, в каналах с водой, предназначенных для его охлаждения. Благодаря этому температура индий-галлиевого сплава не превышает 70°C. Конструкция генератора активности — секционно-трубчатая. Каждая секция состоит из трех U-образных трубок, выполненных в виде винтовой навивки шагом 1 м. Каналы объединяются коллекторами для подвода и отвода сплава и располагаются примерно на $\frac{1}{3}$ периметра активной зоны реактора. Размещение генератора активности и его конструкция позволяют в случае необходимости отключать отдельные каналы без остановки энергетического реактора. Всего в секциях 54 канала генератора активности. В каждом канале содержится около 7 л сплава.

Использование энергетических реакторов на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем для создания при них радиационно-химических производств на основе радиационного контура предлагается осуществить путем конструирования самостоятельного технологического контура, заполненного жидким натрием и связанного с первым контуром. Облучаемые объекты располагаются в герметичных контейнерах и перемещаются на тележках по монорельсу с обеих сторон облучателя.

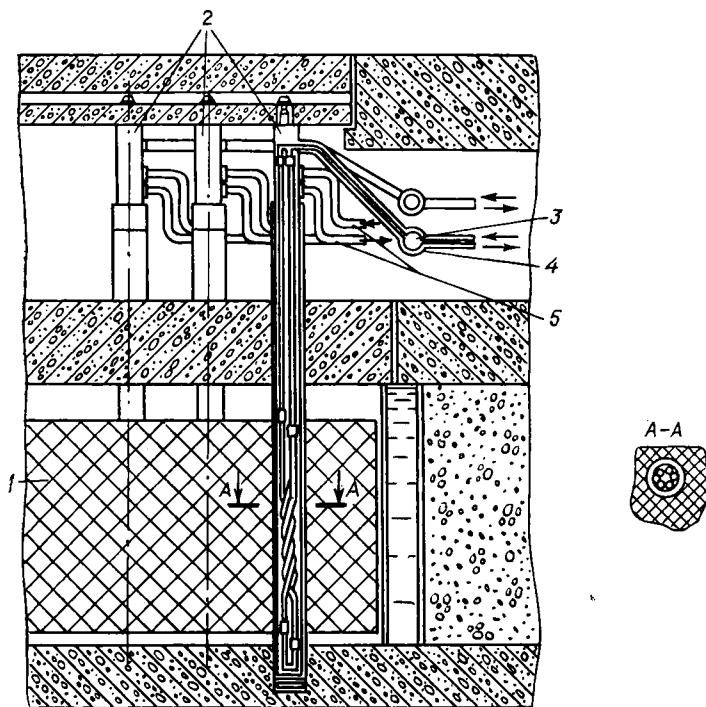


Рис. 5.2. Схема размещения каналов генератора активности радиационного контура для энергетического ядерного реактора канального типа РБМК (по данным А. Х. Брегера): 1 — отражатель; 2 — каналы генератора активности; 3 — коллектор для подвода и отвода индий-галлиевого сплава; 4 — коллектор охлаждающей воды; 5 — коммуникации охлаждения каналов генератора активности

Предложено использовать урановый радиационный контур с делящимся рабочим веществом в энергетических высокотемпературных газоохлаждаемых реакторах с шаровыми ТВЭЛами, например, типа ВГР-50 тепловой мощностью примерно 140 МВт. В этом случае рабочим веществом служат шаровые ТВЭЛы, непрерывно циркулирующие в замкнутой системе ядерный реактор — облучатель. Ниже представлены усредненные технико-экономические показатели радиационно-химических установок с радиационным контуром при ядерном реакторе:

	Гамма-мощность облучателя*	Экономическая эффективность, коп/(кВт·ч)
Корпусной и каналный реакторы со сплавом In—Ga—Sn	0,3	0,15—0,3
Реактор на быстрых нейтронах с рабочим веществом Na	0,25	0,13—0,25
Высокотемпературный газоохлаждаемый реактор с шаровыми ТВЭЛами	6	2,5—5

* Отношение мощности радиационного γ -излучения (в кВт) к мощности производимой электроэнергии (в МВт).

На ядерных реакторах, оснащенных контурами первых двух типов, приведенные затраты на тепловую и электрическую энергию могут быть снижены на 15—20%, а при использовании уранового радиационного контура — в несколько раз по сравнению с такими же реакторами без контура.

Итак, создание радиационных контуров как источников дешевого γ -излучения при ядерных реакторах не только технически возможно, но и экономически целесообразно. Радиационные контуры в первую очередь следует использовать при радиационном модифицировании крупногабаритных полимерных объектов, для получения радиационного бетонполимера и изделий на основе древесно-пластмассовых композиций.

Стоимость γ -излучения при использовании радиационных контуров в 5—10 раз ниже, чем для долгоживущих радионуклидов ^{60}Co и особенно ^{137}Cs . Необходимо отметить высокую гамма-мощность облучателей индий-галлиевых контуров, которая при энергетических реакторах типа ВВЭР и РБМК может достигать 100—300 кВт. Это значительно выше мощности гамма-установок с ^{60}Co . Капитальные затраты на создание такого радиационного контура составляют всего 2—3% от капиталовложений в атомную электростанцию, а экономический эффект от выпуска полимерной продукции может достигать до 20% стоимости вырабатываемой электроэнергии или теплоты. Экономические показатели уранового радиационного контура еще выше.

При освоении радиационных контуров осуществляется *комплексное использование* атомных электростанций, которым в планах экономического и социального развития СССР уделено большое место. Ядерное горючее на атомных электростанциях в этом случае будет расходоваться для производства как теплоты, применяемой непосредственно или для получения электроэнергии, так и γ -излучения, предназначенного для промышленной радиационной технологии: модификации, синтеза и переработки полимерных и других материалов, эффективной очистки сточных вод, стерилизации медицинских изделий и препаратов, а также пищевых продуктов, биостимулирования посевного материала и т. п. Такая универсальность в «деятельности» атомных электростанций позволит сделать их экономически эффективными комбинатами.

5.3. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

5.3.1. Полимеризация

В литературе имеются сведения о радиационной полимеризации этилена, формальдегида (обычно в виде циклического тримера — триоксана), стирола и других мономеров.

5.3.1.1. Полимеризация этилена

Работы по синтезу полиэтилена под действием γ -излучения ^{60}Co проводились главным образом в СССР и Японии.

Ниже представлены некоторые свойства и основные структурные характеристики радиационного полиэтилена (ПЭР) по сравнению с полиэтиленом высокой (ПЭВП) и низкой (ПЭНП) плотности:

	ПЭВП	ПЭНП	ПЭР*
$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	5,2	2,7	2,5
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	14	11—18	2,2
$\Sigma C=O/1000\text{ C}$	1,5	0,43	0,09
$\Sigma \text{CH}_3/1000\text{ C}$	0	12,0	0
$\rho, \text{ г/см}^3$	0,962	0,926	0,952
ПТР, г/10 мин	5,1	4,0	7,4

* Получен в условиях: 30 °С, 40 МПа, 0,25 кГр/ч, $G_n=10^4$.

В отличие от полиэтилена, полученного традиционными методами, радиационный полиэтилен обладает линейной структурой, узким ММР, почти не содержит непредельных групп.

На рис. 5.3 представлена технологическая схема разработанной в Японии пилотной установки для радиационной полимеризации этилена с использованием источника излучения ^{60}Co общей активностью 11,1—18,5 ПБк и мощностью поглощенной дозы 0,38 кГр/ч. Сборники полиэтилена 11 вместимостью 45 л каждый опорожняются поочередно. Реактор 10 и сборники 11 установлены в подогреваемой полости, а все остальное оборудо-

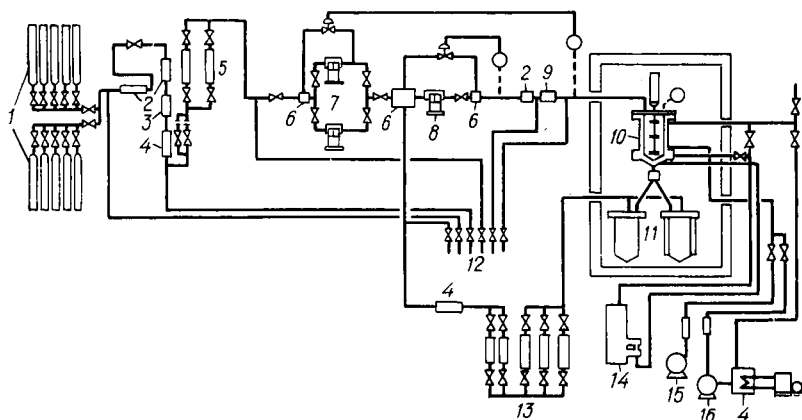


Рис. 5.3. Схема пилотной установки для радиационной полимеризации этилена (по данным М. Такехиса):

1 — баллоны с этиленом; 2 — предварительные нагреватели этилена; 3 — поглотитель кислорода; 4 — холодильники для этилена; 5 — осушитель; 6 — промежуточные буферные емкости для этилена; 7 — компрессоры этилена; 8 — насос для этилена; 9 — предохранитель воспламенения; 10 — реактор-полимеризатор; 11 — сборники полимера; 12 — отборники образцов проб этилена; 13 — фильтры полимера; 14 — испаритель пара; 15 — вентилятор; 16 — водяной насос

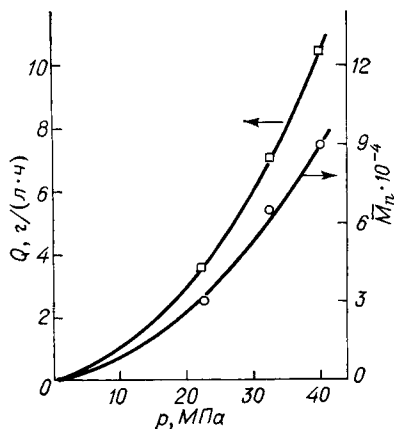


Рис. 5.4. Зависимость от давления выхода и молекулярной массы полиэтилена (30 °С, 3,8 кГр/ч) (по данным М. Такехиса)

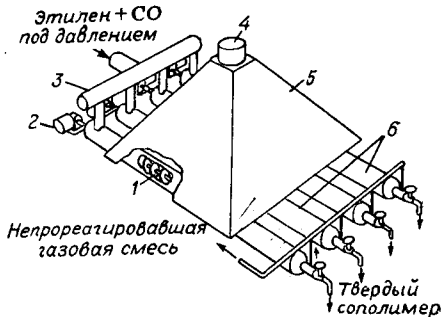


Рис. 5.5. Схема радиационно-химического аппарата сополимеризации этилена и оксида углерода(II) под пучком ускорителя электронов (по М. Стейнбергу): 1 — червячный конвейер; 2 — электромотор конвейера; 3 — распределительная гребенка; 4 — электронный пучок 3 МэВ; 5 — воронка для развертки пучка; 6 — титановые трубки

вание вне ее. Влияние давления на выход и молекулярную массу полиэтилена, полученного на этой установке, показано на рис. 5.4. Повышение давления способствует росту выхода и молекулярной массы полимера.

Схема радиационно-химического аппарата для чередующейся сополимеризации этилена и оксида углерода (II), при которой образуется поликетон, с использованием ускорителя электронов энергией 3 МэВ приведена на рис. 5.5.

5.3.1.2. Эмульсионная полимеризация некоторых мономеров

Многие промышленные мономеры, такие, как стирол, метилметакрилат, винилацетат, акрилонитрил, могут быть полимеризованы эмульсионным способом. При выборе источников излучений для радиационной эмульсионной полимеризации обычно отдают предпочтение гамма-установкам, поскольку металлические стенки реакторов-полимеризаторов значительно поглощают электронное излучение и, кроме того, при высоких значениях мощности поглощенной дозы, характерных для ускорителей электронов, образуют полимеры с невысокой молекулярной массой.

Процесс эмульсионной полимеризации может протекать как при постоянном радиационном воздействии (непрерывно-иницированная полимеризация), так и в пост-эффекте. На рис. 5.6 приведена схема стендовой установки для радиационной эмульсионной пост-полимеризации стирола. В качестве источника γ -излучения использован радионуклид ^{60}Co , активность

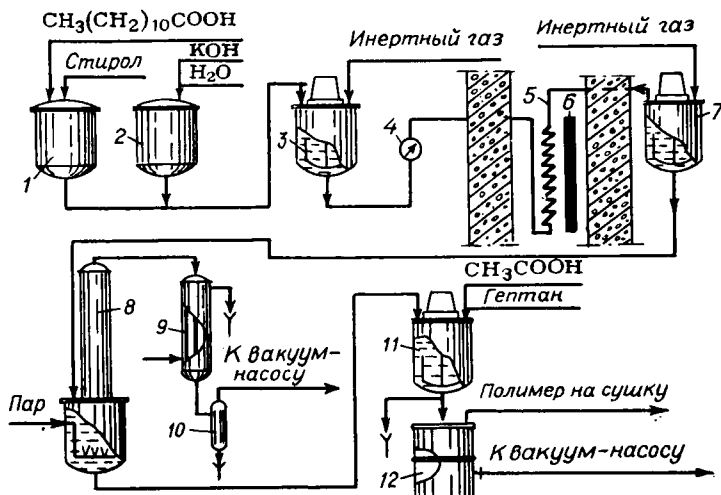


Рис. 5.6. Технологическая схема стендовой установки для радиационной эмульсионной пост-полимеризации стирола (по данным В. И. Луховицкого):

1 — мерник стирола; 2 — мерник раствора КОН; 3 — аппарат для приготовления эмульсии вместимостью 10 л; 4 — расходомер; 5 — радиационно-химический аппарат; 6 — облучатель; 7 — аппарат для пост-полимеризации вместимостью 10 л; 8 — аппарат для отгонки незаполимеризовавшегося стирола вместимостью 20 л; 9 — конденсатор; 10 — сборники конденсата; 11 — аппарат для коагуляции полимера вместимостью 25 л; 12 — нутч-фильтр

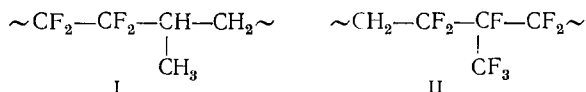
источника 2,22 ПБк, мощность поглощенной дозы 0,15—1 Гр/с. Эмульгатором служит лауриновая кислота, ее содержание в водной фазе 2—4%, температура полимеризации 25—50 °С, скорость перемещения эмульсии 4—10 л/ч. За время предварительного облучения конверсия стирола составляет 5—20%. Процесс пост-полимеризации протекает в инертной атмосфере при 25—50 °С и заканчивается при конверсии мономера около 90% (обычно за 5—8 ч). Молекулярная масса полистирола достигает $1,2 \cdot 10^7$ — $1,7 \cdot 10^7$.

Наконец, отметим разработанный японскими специалистами радиационный синтез фторэластомеров эмульсионной сополимеризацией тетрафторэтилена и пропилена, приводящий к чередующемуся сополимеру. Процесс реализован на пилотной установке с реактором вместимостью 30 л полунепрерывного действия; источник γ -излучения ^{60}Co , мощность поглощенной дозы 5,8 кГр/ч реакция протекает при давлении 0,7—4 МПа, в качестве эмульгатора используется перфтороктаноат аммония, который позволяет получать наиболее высокомолекулярные сополимеры. Скорость полимеризации растет с понижением температуры от 53 до 7 °С. Продолжительность облучения до 5 ч. Соплимер имеет среднечисленную молекулярную массу $9,2 \cdot 10^4$ — $1,5 \cdot 10^5$, температуру стеклования $-8 \div -5$ °С, температуру разложения 360—450 °С. Для практического использования сополимер подвергают радиационной или химической

(пероксидными агентами) вулканизации. Существенно, что в отсутствие кислорода при радиационной вулканизации γ -излучением или ускоренными электронами не происходит деструкции. Впрочем, радиационная обработка на ускорителе электронов с мощностью дозы 10 кГр/с на воздухе при поглощенной дозе 100—120 кГр также не приводит к деструкции.

Термостойкость радиационно вулканизованного эластомера (после нагревания деструкция отсутствует при 220°C в течение 30 сут или при 260°C в течение 14 сут) выше, чем химически вулканизованного (после нагревания при 220°C в течение 10 сут наблюдается потеря 70% первоначальной прочности), что, вероятно, связано с нестойкостью изоциануратных сшивок в химически вулканизованном эластомере.

Вулканизат чередующегося радиационного сополимера тетрафторэтилена и пропилена (I), кроме того, имеет превосходную химическую стойкость. Так, растворы 40%-ной HNO_3 или 50%-ной NaOH при 90°C практически не действуют на вулканизат, тогда как синтезированный традиционными методами сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом (II), по структуре близкий к сополимеру I, в этих условиях разрушается:

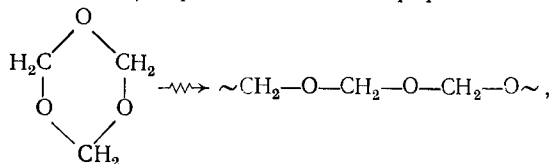


Материал на основе радиационного эластомера пригоден для использования в мощных ядерных установках.

На примере латексов терполимера (тройного сополимера) бутилметакрилата, 2-гидроксиэтилметакрилата и акриловой кислоты, применяемых в качестве пленкообразователя водно-дисперсионных красок, было проведено сравнение продуктов радиационного и «вещественного» [с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$] инициирования. Терполимер, полученный при вещественном инициировании, содержит сильноокислотные сульфатные и сульфонатные группы, тогда как радиационный полимер не содержит этих групп и поэтому характеризуется более высокой стойкостью к гидролизу при повышенной температуре и большей вязкостью.

5.3.1.3. Твердофазная полимеризация триоксана и ацетиленовых мономеров

Радиационная полимеризация триоксана (циклического тримера формальдегида) приводит к полиформальдегиду



термопласту с хорошими физико-механическими свойствами и высокой химической стойкостью. Твердофазная радиационная полимеризация триоксана протекает либо непосредственно под пучком электронов при обычной температуре, либо в пост-эффекте при нагревании до 55 °С. В последнем случае мономер предварительно облучают при пониженной температуре; кислород воздуха сенсибилизирует процесс.

На созданной в Японии для пост-полимеризации триоксана пилотной установке процесс проводится непрерывно. Кристаллы триоксана перемещаются на конвейере под пучком ускорителя электронов с энергией 3 МэВ. Толщина слоя кристаллов триоксана ограничивается 11 мм для равномерности поглощенной дозы. Радиационная обработка проводится на воздухе при комнатной температуре при скорости конвейера 1—10 м/мин. Производительность установки 4—10 кг/ч. Пост-полимеризация осуществляется в атмосфере азота (для предотвращения взрыва) при 55 °С в течение примерно 30 мин. Генерированные в облученном триоксане активные центры, ведущие пост-полимеризацию, сохраняются до 2 сут. Выход полимера составляет 65—75% при поглощенной дозе 10 кГр и продолжительности пост-полимеризации 5 ч.

Свойства полученного на этой установке полимера сравнимы со свойствами продукта каталитической полимеризации, превосходят последний по реологическим характеристикам. Степень кристалличности радиационного полиоксиметилена 90%, тогда как у полученного веществным иницированием 75%.

Радиационный полимер отличается высокой молекулярной массой и высокоориентированной структурой кристаллов, имеет повышенную температуру плавления. Для стабилизации его ацетируют.

Преимущество радиационного процесса перед каталитическим в его простоте: не используются растворители и катализаторы; полимер не содержит остатков катализатора и загрязнений; реактор прост по конструкции, так как теплота радиационной полимеризации триоксана очень низкая 7,6 кДж/моль. Этот процесс характеризуется высоким коэффициентом использования излучения ($\sim 0,8$).

Среди продуктов твердофазной радиационной полимеризации необходимо отметить уникальные материалы — «полимерные металлы». При твердофазной полимеризации ацетиленовых мономеров обычно получают *цис*- или *транс*-полиацетилены с удельной электрической проводимостью менее 10^{-7} См/м (обычно 10^{-10} — 10^{-14} См/м). При введении добавок $[I_2, (CH_{10,3})_x, IBr, AsF_5, (FSO_2O^-)_2$ и т. п.] удельная проводимость повышается по меньшей мере на 9 порядков. Так, при использовании двух последних добавок она достигает 10 См/м. При этом наблюдается незначительное изменение электрической

проводимости в необычайно широком температурном интервале — от 27 до —269°C.

Следует также упомянуть об очень сильном дихроизме полимерного монокристалла, полученного радиационной полимеризацией из диацетиленовых соединений. Кроме того, диацетилены типа



оказались высокочувствительными индикаторами для дозиметрии γ -излучения. В зависимости от строения радикала R они могут быть использованы для измерения доз в широком интервале — от 0,5 до $0,5 \cdot 10^6$ Гр, отличаясь при этом экономичностью и простотой. Окраска индикаторов резко изменяется, например для диацетилена с $R=-(CH_2)_4OSOCH_2COO(CH_2)_3CH_3$, от синей к красной при 0,5 Гр. Поскольку эти индикаторы чувствительны также и к УФ-излучению, поверхность их защищают пленкой или покрытием, поглощающим УФ-лучи.

5.3.1.4. Формирование полимерных покрытий на твердых частицах газофазной полимеризацией мономеров

Многие сыпучие химические продукты, например минеральные удобрения, удобно производить и использовать в виде частиц определенной формы. Для этого удобрения гранулируют, а полученные гранулы капсулируют — покрывают медленно разрушающейся в естественных условиях полимерной пленкой. Покрытия получают либо полимеризацией мономеров, либо используют для этой цели растворы полимеров (полиэтилена, поливинилхлорида, натурального каучука) часто с добавками, способствующими деструкции. Для формирования таких покрытий на гранулах применяется и метод радиационной полимеризации из газовой фазы.

Покрытия должны быть водорастворимыми или деструктирующими при воздействии атмосферной влаги и солнечной радиации. Поэтому из мономеров используют акриламид, N,N-метилденбисакриламид, метилакрилат и некоторые другие, применяют композиции мономеров с олигомерами.

Для капсулирования карбамида (мочевины) лучшим мономером является метилметакрилат. Радиационной полимеризацией метилметакрилата в присутствии карбамида получают пленку, которая отличается хорошей сплошностью и не имеет дефектов, о чем свидетельствует наличие индукционного периода на кинетических кривых растворения в воде капсулированного карбамида.

Капсулированные удобрения характеризуются высокой агрохимической эффективностью и пролонгированным действием.

5.3.1.5. Получение полимерных оптических изделий

Радиационная полимеризация метилметакрилата при обычных условиях осложняется вспучиванием реакционной массы и образованием дефектов в полимере из-за высокого тепловыделения при полимеризации (~ 60 кДж/моль) и значительной усадки ($\sim 23\%$ по объему). Бездефектное органическое стекло может быть получено полимеризацией при пониженной температуре и мягких условиях радиационной обработки.

В Японии разработан процесс низкотемпературной полимеризации стеклообразующих систем на основе метилметакрилата в переохлажденном состоянии, когда изделиям можно придавать необходимую форму, избегая появления в них внутренних напряжений и дефектов. Это разновидность полимеризации в массе с формованием на стадии «мягкого геля», которая протекает без значительных изменений в размерах (объеме) и без нарушения гомогенности. При этом за короткое время стационарным или поточным методом получают прозрачные полимерные изделия без оптических напряжений. Процесс пригоден для производства листов, профильных изделий, призм, линз Френеля, линз большого диаметра, например, для телескопов и других изделий в основном для приборной оптики. Трехкомпонентная полимеризационная система включает основной мономер — метилметакрилат, олигомер (преполимер) на той же основе и полифункциональный мономер (например, тетраэтиленгликолядиакрилат), выполняющий роль сшивающего агента. Процесс двухстадийный: на первой стадии получают «мягкий гель», а на второй — формируют из него изделия. Охлаждение осуществляется парами жидкого азота. При стационарном процессе температура на первой стадии от -10 до -40°C ; мощность экспозиционной дозы $5 \cdot 10^5$ — $8 \cdot 10^5$ Р/ч; время облучения 3—5 ч для изделий без напряжений и с хорошей поверхностью. На второй

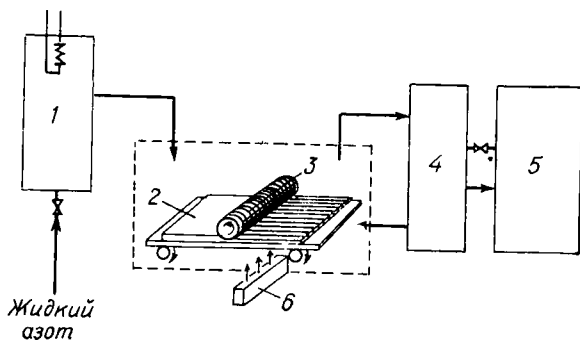


Рис. 5.7. Схема непрерывного процесса полимеризации метилметакрилата в массе для получения оптических изделий (по данным И. Каэтцу): 1 — испаритель; 2 — пластина «мягкого геля»; 3 — валик; 4 — сборник газообразного азота; 5 — холодильник; 6 — источник излучения

стадии, например для отверждения линз Френеля размером 15×16 см, две ступени облучения:

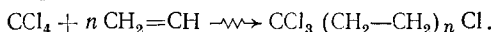
	I ступень	II ступень
Мощность экспозиционной дозы, Р/ч	$1,5 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^6$
Длительность облучения, ч	1,25	1

Схема этого процесса представлена на рис. 5.7.

Такая полимеризация может быть также применена для получения контактных линз с пониженным содержанием остаточного мономера, отличающихся абсолютной безвредностью и высокой поверхностной твердостью.

5.3.2. Теломеризация

К наиболее разработанным процессам радиационной теломеризации относится получение тетрахлоралканов взаимодействием тетрахлорметана с этиленом:



При $n=1$ или 2 получают тетрахлорпропан и тетрахлорпентан соответственно. Такие теломеры могут быть использованы так же, как и продукты с более высоким n , в качестве полупродуктов в производстве мономеров (преимущественно для волокнообразующих полимеров), ядохимикатов, смазочных материалов и др. В СССР осуществлен синтез тетрахлоралканов (ТХА), в основном тетрахлорпропана и тетрахлорпентана. Преимуществом радиационного процесса, по сравнению с классическим (иницирование динитрилом азоизомасляной кислоты — «динизом») и фотохимическим, являются низкие затраты на иницирование:

	Стоимость 1 т ТХА, руб. (1979 г.)
Вещественное иницирование	134
Иницирование УФ-излучением	38
Иницирование γ -излучением ^{60}Co	6

Довольно значительные капитальные затраты на РХУ окупаются по мере долгосрочной эксплуатации такого производства.

В СССР разработаны различные установки для радиационной теломеризации. Так, на рис. 5.8 приведена схема одной из таких установок с пневматическим перемещением источников и защитой их в виде каньона. Реактор вместимостью 555 л с центрально расположенным стержневым облучателем может быть как периодического, так и, что особенно важно, непрерывного действия. Общая активность источников ^{60}Co 0,44 ПБк. Мощность поглощенной дозы 69 мГр/с. Этилен поступает в реактор через барботер, процесс проводят при температуре 100°C и давлении 1,0—1,85 МПа.

5.3.3. Модификация полимерных материалов прививочной полимеризацией

Модификация полимерных материалов может осуществляться жидкофазной или газофазной прививочной полимеризацией мономеров. Принципиальные особенности этих двух процессов рассмотрены в разделе 3.1.

5.3.3.1. Модификация текстильных материалов

Жидкофазный процесс. Прямая прививка мономеров в жидкой фазе является эффективным процессом модификации тканей, трикотажных полотен, пленочных материалов. Путем прививки удается улучшить некоторые свойства волокон и тканей: у натуральных устранить сминаемость, у синтетических, например полиамидных, повысить влагопоглощение, устранить электризуемость.

Процесс заключается в пропитке текстильного материала мономером, последующей его протяжке под пучком ускорителя электронов, завершающей отделке и сушке на обычном оборудовании текстильного производства. Наряду с прививкой мономера может происходить образование его гомополимера. В некоторых производствах гомополимеризация не оказывает отрицательного влияния на свойства модифицируемого материала, в других случаях гомополимер необходимо удалять отмывкой.

В СССР разработан ряд эффективных процессов радиационной модификации полимерных волокон (полиамидных, полиэфирных, целлюлозных) при использовании ускорителей электронов с мощностью поглощенной дозы 50 кГр/с. Использование ускорителей электронов с высокой мощностью дозы (выше 10^2 Гр/с) позволяет свести к минимуму побочный процесс гомополимеризации и обеспечить производительность до 150 м/мин. Проведение на типовом оборудовании модификации и отделки текстильных материалов не при нагревании, а под воздействием ускоренных электро-

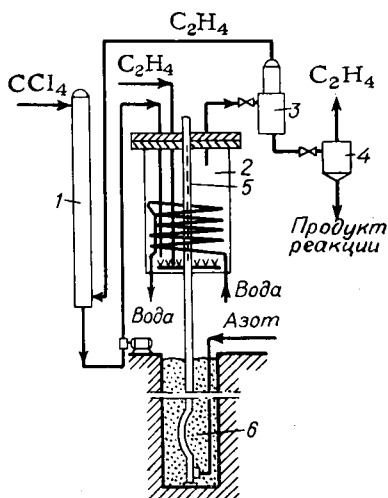


Рис. 5.8. Схема установки для радиационной полимеризации этилена тетрахлорметаном (по данным П. А. Загорца):

1 — смеситель; 2 — реактор; 3 — сепаратор; 4 — сборник готового продукта; 5 — источник γ -излучения; 6 — хранилище источника γ -излучения — каньон

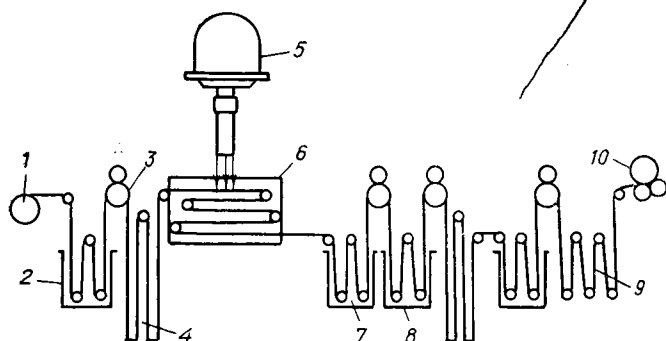


Рис. 5.9. Технологическая схема отделки хлопчатобумажных тканей:

1 — отделочный барабан; 2 — ванна для пропитки мономером; 3 — отжимное устройство; 4 — сушилки; 5 — ускоритель электронов с индивидуальной защитой; 6 — радиационно-химический аппарат; 7 — промывные аппараты; 8 — ванна для пропитки оксидом меди; 9 — сушильный аппарат; 10 — приемный барабан

нов при обычных температурах позволяет примерно вдвое снизить энергетические затраты.

Разработаны процессы получения хлопчатобумажных, вискозных и хлопко-лавсановых тканей с антимикробными свойствами путем радиационной прививки мономеров с функциональными группами и последующей фиксации гексахлорофена или ионов меди из водных растворов реагента-модификатора. Антимикробные ткани используются в медицине, фармацевтической, биохимической и пищевой промышленности; спецодежда и белье из таких тканей снижают заболеваемость кожными болезнями у шахтеров, проходчиков-метростроителей, рабочих горячих металлургических цехов. Ткани выдерживают до 50 стирок.

На рис. 5.9 приведена технологическая схема непрерывной радиационной отделки хлопчатобумажных тканей акриловой или метакриловой кислотой, либо их солями для придания тканям антимикробных свойств. Ускоритель Электрон-ИИМ (25 кВт), ширина облучаемой ткани 1 м, скорость протяжки ткани от 10 до 100 м/мин, поглощенная доза 10—20 кГр, степень прививки мономера 20 мг/см². При облучении материала, сложенного в 9 слоев, КПД использования излучения составляет 65%.

Для гидрофилирующей и антистатической отделки синтетических текстильных материалов (полиамидных, полиэфирных) прививают акриловую кислоту и олигомер на основе полиэтиленгликоля. Для прививки к полиэтилентерефталату требуется более высокая поглощенная доза (80—100 кГр), чем для прививки к полиамидам. Причиной этого является диссипация энергии излучения бензольным ядром полиэфира. Так как этот полимер инертен к полярным растворителям, температуру прививки повышают до 100 °С.

В двух вариантах разработан процесс локальной модификации полиамидного полотна. В первом варианте проводится радиационная обработка полотна через шаблон, не пропускающий поток электронов. Во втором варианте осуществляется равномерная обработка на ускорителе электронов с последующим отжигом генерированных излучением радикалов по рисунку прокаткой через термовальцы с фигурным рельефом. Благодаря тому, что на отожженных участках прививка не протекает, полотно приобретает рельефный (а при использовании красителей и цветной) рисунок. В ГДР и СССР по такому принципу созданы экспериментальные линии.

В СССР действует также опытная технологическая линия, предназначенная для придания несминаемости хлопчатобумажным и вискозным тканям радиационно-химическим способом.

Для придания текстильным материалам водоотталкивающих свойств рекомендуется прививать четвертичные соли винилпиридина с последующей мыльно-содовой обработкой, а водо- и маслоотталкивание обеспечивается прививкой фторсодержащих мономеров. Огнезащитные свойства придаются тканям из целлюлозных волокон прививкой хлорэтилвинилфосфатов или других хлор- и фосфорсодержащих соединений. Грязеотталкивающие свойства, повышение адгезии к резине для полиэфирных волокон достигаются прививкой мономеров акрилового ряда.

Радиационная модификация может быть использована для отделки не только тканей и трикотажных полотен, но и нетканых или дублированных материалов.

За рубежом существуют варианты технологической схемы, показанной на рис. 5.9, различающиеся в основном расположением сушилки. Сушилка может быть установлена как до, так и после источника излучения. В первом случае роль сушилки сводится к закреплению мономера на полимерной подложке. Во втором случае сушилка служит в основном для обеспечения стабильности свойств модифицированного материала (происходит «отжиг» оставшихся в полимере после радиационной обработки радикалов). Достоинство второго варианта и в снижении расхода мономера, часть которого при расположении сушилки до источника излучения непроизводительно расходуется на испарение.

Аналогичная технологическая схема обработки текстильных материалов может быть использована и в том случае, когда применяют источники γ -излучения. При этом также вначале рулон материала пропитывается мономером, а затем облучается на гамма-установке или в камере радиационного контура. Таким образом достигается прямая прививка мономера. В результате ткани из полиэфирных (кримплен) и других полимерных волокон приобретают несминаемость, невоспламеняемость, негорючесть, хорошую окрашиваемость, у них снижается электризуемость (появление электростатических зарядов при носке),

улучшаются и другие свойства. Основные характеристики процесса:

Поглощенная доза, кГр	5—50
Мощность поглощенной дозы, МГр/мин	
на ускорителе электронов	0,5—5
на гамма-установке ^{60}Co	10^{-8} — 10^{-4}
Скорость конвейера, м/мин	100

Жидкофазную радиационную прививку гидрофильных мономеров (акриловой кислоты, N-винил-2-пирролидона, этиленгликольакрилата, диметиламиноэтилметакрилата) применяют для модификации полипропиленовых и полиэфирных волокон. Недостатки этих волокон: плохая окрашиваемость, низкое водопоглощение (для полипропилена оно отсутствует), низкая температура плавления полипропиленовых волокон (163°C), легкая электризуемость полиэфирных волокон — подавляются прививкой. После предварительной радиационной обработки в вакууме волокна пропитывают мономером, прогревают, а затем промывают и сушат. Образование гомополимера сведено к минимуму.

Модифицированные волокна приобретают способность к окрашиванию различными красителями (основными, кислотными, дисперсными, нафтоловыми), повышается их водопоглощение. Так, при прививке винилпирролидона водопоглощение полипропиленовых волокон достигает 4% (25% привитого мономера). Модифицированные волокна не плавятся до 300°C , разлагаются при 400°C .

Реализованы и другие процессы жидкофазной прививочной полимеризации. Например, проводится обработка смесовой ткани из хлопкового и полиэфирного волокон N-метилоакриламидом для придания ей несминаемости, хлопчатобумажной ткани (брезента) акрилонитрилом для придания стойкости к действию микроорганизмов.

Однако жидкофазная прививка не всегда может быть использована для модификации волокнистых материалов. Ее применение ограничивается системами, в которых радиационно-химический выход прививки не зависит (или мало зависит) от мощности поглощенной дозы. Кроме того, согласно требованиям техники безопасности, нельзя применять токсичные и летучие мономеры и растворители на обычном текстильном оборудовании.

Газофазный процесс. В СССР проводятся работы по промышленной реализации процессов прививки в газовой фазе.

Газофазный метод, предусматривающий вакуумную технологию, использование специального оборудования и более дорогих источников γ -излучения, может быть осуществлен в настоящее время только по периодической схеме. Однако он

имеет свои преимущества, главное из которых — безотходность производства, в котором исключено потребление растворителей и воды и поэтому не требуются очистные сооружения.

Прививка в газовой фазе успешно проводится для различных синтетических волокон и пленок: полиолефиновых, полиамидных, полиэфирных. Гомополимеры при этом или не образуются совсем, или их выход не превышает 5%.

Работы по получению упорядоченных привитых цепей в соответствии с химической природой полимерной подложки путем газофазной радиационной прививки (см. разд. 3.1.3) легли в основу опытно-промышленного производства по модификации полиамидного волокна (капрон) последовательной прививкой акрилонитрила и акриловой кислоты. Такая модификация придает волокнам высокую гидрофильность, способность окрашиваться красителями различных классов, улучшенную перерабатываемость.

В СССР процессы с гамма-установками разработаны для получения ионообменных волокон и тканей путем газофазной прививки акриловой кислоты на полипропилен. Такие волокна и ткани используют для фильтров очистки кислых и основных газов. Разработаны способы модификации волокнистых материалов, используемых в хирургии для создания протезов кровеносных сосудов и сухожилий, рентгеноконтрастных материалов и др. Методом газофазной прививки проводится модификация фильтрующего материала на основе ультратонких перхлорвиниловых волокон с целью повышения его масло- и термостойкости.

В Японии газофазная прививка применяется для получения волокон с комплексобразующими свойствами, предназначенных для извлечения урана из морской воды. На предварительно облученное на ускорителе электронов в атмосфере азота волокно (сополимер тетрафторэтилена с этиленом) прививают акрилонитрил, а затем проводят химическую модификацию привитого сополимера гидроксиламином в водном растворе метанола для перевода нитрильных групп в амидоксимные. Для придания гидрофильности таким волокнам после прививки акрилонитрила прививают еще такие мономеры, как акриловую кислоту, винилацетат, 4-винилпиридин. Продукт прививки, модифицированный амидоксимированием, способен адсорбировать из нейтральных или слабокислых растворов ионы переходных металлов. Фильтры на такой основе извлекают из морской воды за двое суток до 0,04 мг урана на 1 г адсорбента.

5.3.3.2. Модификация других материалов

Метод газофазной прививочной полимеризации может быть применен также для модификации минеральных наполнителей. Так, прививка менее 1% акриловой кислоты на каолин повышает устойчивость его водных суспензий и улучшает их реоло-

гические свойства — на 1—2 порядка снижается вязкость. В бумагоделательном производстве это способствует улучшению меланжности бумаги.

Радиационная газофазная прививка применяется в производстве ионообменных мембран. В СССР для получения эластичных мембран, отличающихся химической стойкостью при длительном хранении в крепких щелочах и кислотах, а также радиационной стойкостью (до поглощенных доз 250 кГр), на предварительно облученные пленки из ПЭНД или изотактического полипропилена прививают в газовой фазе стирол и акрилонитрил. После прививки стирола привитой сополимер может быть подвергнут сульфированию или аминированию. В первом случае получают катионитные мембраны, во втором — анионитные с обменной емкостью до 4 мг-экв/г. При прививке акрилонитрила нитрильные группы привитого сополимера могут быть последующей обработкой переведены в карбоксильные или тиаамидные.

Из привитых сополимеров стирола и винилацетата или стирола, винилацетата и акрилонитрила последующим сульфированием и омылением или фосфорилированием хлоридом фосфата (III) в присутствии хлорида алюминия можно получать ионообменные мембраны с обменной емкостью до 5,5 мг-экв/г. Эффективность прививки можно повысить, и ее максимум достигается при поглощенной дозе 50—80 кГр после специфической подготовки подложки полиолефина. Именно такая прививка в приповерхностном слое имеет место при формировании пленки из расплава полиэтилена или полипропилена при его медленном охлаждении, хотя более высокая однородность прививки по объему наблюдается у быстроохлажденных пленок.

Модификация кож осуществляется путем прививки акрилатов (бутилакрилата или метилметакрилата) в водной эмульсии. Такой процесс разработан в Польше. Поглощенная доза 25 кГр, выход привитого сополимера около 25% при содержании гомополимера примерно 6%. Радиационно-модифицированная свиная кожа хром-танидного дубления по физическим и эксплуатационным свойствам превосходит кожи, выделанные традиционными методами. Такая кожа меньше пропускает воду, но сохраняет естественное пропускание ее паров, хорошо подвергается химической чистке, обладает лучшими гигиеническими свойствами. Обработка проводится γ -излучением и ускоренными электронами. При использовании ускорителя электронов с энергией 0,8 МэВ, мощности поглощенной дозы 10 МГр/ч при ширине обрабатываемой кожи 1,5 м производительность конвейера достигает 200 м²/ч.

Для получения материалов биомедицинского назначения во Франции проводят жидкофазную прививку к полимерам после их набухания в мономере. Так, силиконовые трубки после пред-

варительного набухания в N-винилпирролидоне (в присутствии толуола, способствующего набуханию силикона) и радиационной обработки на источнике γ -излучения ^{60}Co до достижения степени прививки 10–25% обладают повышенной совместимостью с кровью и антитромбозными свойствами. Антитромбозные и совместимые с кровью пленки и трубки получены также в Японии при прививке на полиэтилен и поливиниловый спирт акриламида.

Жидкофазная поверхностная прививка под действием γ -излучения ^{60}Co гидроксипропилметакрилата, а также его смесей с этиленгликольдиметакрилатом и N-винилпирролидоном на полиуретановые пленки и силиконовые каучуки позволяет получить биоматериал, обладающий высокой стабильностью и совместимостью с человеческими тканями.

В СССР исследована сенсibilизированная метанолом газофазная прививка (γ -излучение ^{60}Co) аминокислотных эфиров метакриловой кислоты на полиэтиленовые пленки и катетеры. Последующая модификация их поверхности гепарином (природный полисахарид с сульфогруппами и сульфогруппами — сильный электролит) через комплекс с четвертичными солями аммония придает материалам антитромбозные свойства при контакте с кровью, поскольку гепарин действует как антикоагулянт. Такой же обработке были подвергнуты лавсановые и полипропиленовые трубки.

Метод радиационной газо- и жидкофазной прививки используется в работах по синтезу полимерных биоматериалов для искусственных сосудов, протезов в восстановительной хирургии, мембран оксигенаторов крови, катетеров, сосудов и т. п.

В Японии прививку бутадиена на поливинилхлорид применяют для получения материала с повышенной ударопрочностью. Во Франции прививку акриловой кислоты на порошкообразный полиэтилен проводят с целью повышения адгезии.

Прививочную полимеризацию можно использовать для целенаправленной модификации эластомеров и резин. Так, объемная прививка полифункциональных мономеров и олигомеров на каучук в резиновой смеси повышает прочность и твердость вулканизатов. Метод пригоден для создания высокомолекулярных резин. Поверхностная жидкофазная и газофазная прививка мономеров на вулканизат или резиновую смесь может повышать адгезионные, фрикционные свойства, озоностойкость резин. Таким же образом можно модифицировать корд и наполнители, в первую очередь технический углерод.

5.3.4. Производство термоусаживающихся и терморасширяющихся полимерных материалов и изделий

Многие термопласты и некоторые эластомеры склонны к проявлению эффекта «памяти» (см. раздел 3.2.4). Важно только, чтобы такие полимеры хотя бы в некоторой степени

содержали кристаллическую фазу в условиях радиационной обработки. Ниже показана возможность использования полимеров (+) для получения термоусаживающихся изделий (размеры которых уменьшаются при нагревании):

	Трубки	Фасонные детали	Ленты
Полиэтилен (низкой и высокой плотности)	+	+	+
Этиленпропиленовый сополимер	+	+	—
Поливинилхлорид	+	—	—
Поливинилиденфторид	+	—	—
Сополимер этилена и тетрафторэтилена	+	—	—
Политетрафторэтилен	+	—	—
Поливинилацетат	+	—	+
Хлоропреновый каучук	+	+	+
Бутилкаучук	+	+	—
Силоксановый каучук	+	+	—
Фторкаучук	+	+	—
Полиуретан	+	—	—

Изменение размеров, например, термоусаживающихся трубок обычно оценивают по отношению диаметров до и после усадки. Обычно оно равно 2:1, но может быть и выше. Например, полиолефиновые (термофит SCL) трубки, выпускаемые фирмой Raychem (США), допускают усадку 6:1 при исходном внутреннем диаметре от 3,2 до 25,4 мм. При этом усадка в продольном направлении не превышает 5%. Термоусаживающиеся трубки японской фирмы Nitto на основе политетрафторэтилена при 330°C имеют усадку 4:1 и обладают хорошими антиабразивными свойствами.

По проявлению эффекта памяти полиэтилен превосходит другие полимеры. Например, полипропиленовые изделия характеризуются гораздо меньшей усадкой, изделия из поливинилхлорида постепенно теряют «память» при хранении и т. п. Для поливинилиденфторида проявление эффекта памяти удачно сочетается с наивысшей термостойкостью. Трубки из поливинилиденфторида (материал кайнар фирмы Raychem, США) имеют постоянную работоспособность при 175°C и кратковременную (1 ч) при 375°C.

Для придания полимерам памяти используются, как правило, источники γ -излучения (главным образом ^{60}Co) и ускорители электронов. В будущем возможно применение радиационных контуров ядерных реакторов. Благодаря значительной проникающей способности γ -излучение применяется для радиационной обработки сплошных, толстостенных и крупногабаритных изделий. Для обработки тонкостенных изделий выгоднее использовать ускорители электронов, хотя при энергии пучка электронов до 2 МэВ толщина обрабатываемых изделий может составлять несколько миллиметров.

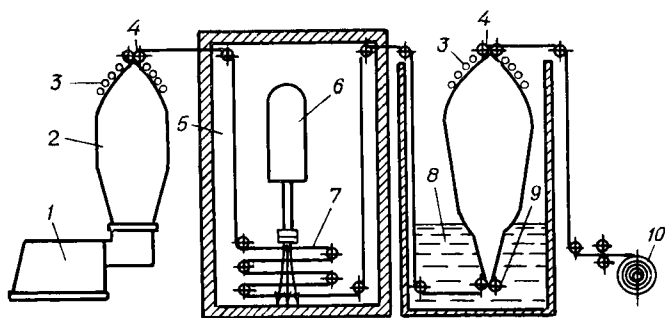


Рис. 5.10. Схема получения термоусаживающейся пленки из полиэтилена (по данным фирмы Grace, США):

1 — экструдер; 2 — раздутый рукав; 3 — складывающие валки; 4 — тянущие валки; 5 — камера облучения с биологической защитой; 6 — ускоритель электронов; 7 — полиэтиленовая пленка; 8 — камера ориентации; 9 — подающие валки; 10 — приемно-намоточное устройство

Эффективные технологические линии организуют по конвейерному принципу непрерывного производства. В качестве примера на рис. 5.10 приведена схема производства термоусаживающейся пленки из полиэтилена с использованием ускорителя электронов. Из экструдера 1, где перерабатываются гранулы полиэтилена, выходит полимерный рукав, который раздувают воздухом. Далее с помощью валков 3 и 4 рукав через лабиринт направляется в камеру облучения, где проходит зигзагообразным путем под пучком ускоренных электронов для набора необходимой поглощенной дозы (порядка 250 кГр). Покинув камеру также через лабиринтный выход (на схеме лабиринты не показаны), рукав пленки приобретает новые размеры в результате растяжки в камере ориентации 8, нижняя часть которой заполнена инертной по отношению к полимеру жидкостью (обычно глицерином), нагретой до температуры выше температуры плавления полиэтилена (для отечественного ПЭНП около 100°C). Высота слоя термостатирующей жидкости, ее температура, давление газа в пузыре рукава и скорость приемно-намоточного устройства 10 позволяют регулировать степень вытяжки пленки. В продольном направлении степень ориентации может достигать до пятикратной вытяжки. Рулон готовой пленки, «запомнившей» форму до растяжки, снимается с устройства 10.

При изготовлении терморасширяющихся изделий в процессе деформации исходного образца его размеры уменьшают в несколько раз: складывают, сжимают, сдавливают, сплющивают.

Эффект термоусадки имеет широкое применение, главным образом в производстве различных термоусаживаемых трубок, муфт, пленок, для создания непроницаемых оболочек, кожухов, различных упаковок и т. п.

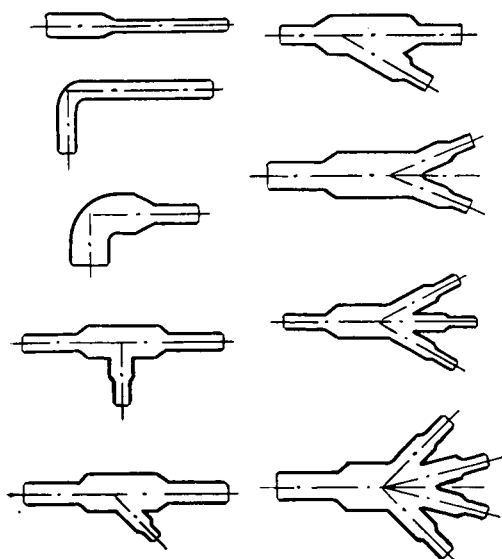


Рис. 5.11. Термоусаживающиеся полимерные трубки.

Термоусаживающиеся трубки находят все возрастающее применение для изоляции и герметизации в первую очередь в электро- и радиотехнике. При их использовании существенно упрощается и ускоряется монтаж электро- и радиоаппаратуры. Достаточно струи горячего воздуха от вентилятора или легкого обмахивания пламенем горелки, чтобы трубка в результате эффективной усадки надежно изолировала бы нужные участки схемы. При

этом достигается идеальная изоляция мест соединений и разветвлений кабельных коммуникаций, например от штеккера к кабелю и пр. (рис. 5.11). Применение термоусаживающихся трубок придает детали или изделию весьма практичный современный «монолитный» вид. В радиотехнике такие трубки применяют для изоляции деталей трансформаторов, капсюлирования радиоэлементов, упаковки изделий, защиты датчиков от коррозии в агрессивных средах и т. д.

Термоусаживающиеся трубки и профили из полиолефинов используют: в электротехнической промышленности для изоляции клемм электрооборудования, проводов трансформаторов, для соединения проводов электродвигателей; в автомобилестроении для защиты концов тросов зубчатой передачи, педалей акселераторов, механизмов открытия багажников, защиты от коррозии трубопроводов и шлангов (топливопроводов, трубок тормозной магистрали), связывания и изоляции пучков проводов, электрических приборов; в строительстве для покрытия поверхностей, изготовления ограждений, лестничных перил, поручней и т. п. Стыки труб, в том числе и большого диаметра (для газопроводов), хорошо соединяются при использовании уплотняющихся при нагревании фасонных изделий (муфт), внутренняя поверхность которых имеет невысыхающий слой липкой клеевой композиции.

Трубки из тройного этиленпропиленового сополимера применяют: в электрооборудовании для изоляции шин, выключателей, прерывателей, магнитных контактов, для защиты соединений силовых кабелей; для защиты соединений и зажимов обогревательных и радиаторных шлангов автомобилей; для

изготовления ручек сенокосилок, цепных пил, ножей, удилищ и т. п.

Трубки из фторопластов применяют для изоляции и защиты сварочных горелок, роликов и катков канцелярских устройств и оборудования пищевой промышленности, электронных деталей (термисторов, варисторов, катушек зажигания, пьезоэлектрических выключателей). В зависимости от конкретного назначения трубки выпускаются гибкими, полужесткими и жесткими. При этом учитываются состав полимера и степень его кристалличности при температуре использования.

Для воспроизведения первоначальной формы с помощью локального нагрева продолжительностью 0,5—1 мин разработаны специальные pistolетные устройства со струей подогретого до 130—250 °С воздуха. В стационарных условиях используют ванны с глицерином, различными гликолями или другими теплостойкими средами.

Отечественная промышленность выпускает термоусаживающиеся облученные трубки марок ТТЭ, ТО, Триол из ПЭНП с внутренним диаметром от 2 до 100 мм; трубки ТФ из поливинилиденфторида. Трубки изготавливаются как бесцветными, прозрачными, так и окрашенными в любой цвет, который не изменяется при усадке.

Фирма Sumitomo (Япония) разработала композиции для термоусаживающихся трубок на основе хлорированного полиэтилена, содержащие антипирены, стабилизаторы и антиоксиданты. Гибкие трубки сохраняют прозрачность и цвет после облучения и нагревания.

Из полимерных изделий медицинского назначения следует отметить биосовместимые термоусаживающиеся муфты для хирургии сосудистых систем из высокомолекулярного полиэтиленоксида (мол. масса $2 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^6$). Усадка происходит при нагревании до 60 °С. Оптимальная поглощенная доза 80—160 кГр. Пониженная гидрофильность при сохранении высокой эластичности, непропитываемость и нетоксичность материала достигаются прививкой мономеров с гидрофобными группами.

Термоусаживающиеся пленки и ленты применяются для капсюлирования сыпучих продуктов, изготовления изоляции, покрытий и т. д.

В СССР выпускаются такие пленки марок «термоплен», «полирад», «полеизол»; в США «крайовак-L» и др. Подобные пленки выпускают также многие фирмы ФРГ, Франции, США, Японии и других стран. В такие пленки можно эффективно упаковывать не только изделия простой формы (например, герметизировать верхнюю часть бутылки с пробкой), но и изделий различных размеров и сложной формы, с ребрами и выступами. Термоусаживающиеся пленки из нетоксичных полимеров применяются и для упаковки пищевых продуктов.

Из пленочного рукава готовят упаковочные мешки. После загрузки их, если необходимо, вакуумируют, затем герметизируют сваркой и подвергают термоусаживанию. Фирма Grace (США) для пакетов, стягивающихся в загруженном состоянии в горячей воде, еще в конце 60-х годов производила ежегодно около 1500 т облученной полиэтиленовой пленки. Упаковки из такой пленки благодаря низкой стоимости исходного полиэтилена и малого его расхода недороги, отличаются высокой прочностью (в 3—5 раз против исходной пленки), хорошей прозрачностью, надежны при транспортировке и продолжительном хранении в различных климатических условиях. Используют облученную полиэтиленовую пленку также как внешнюю изоляцию нефте- и газопроводов (с гарантийным сроком службы до 40 лет), нанося ее поверх теплоизоляционного слоя на основе стекловолокна.

Термоусаживающиеся пленки и трубки могут быть металлизированы, что обеспечивает применение их в электро- и радиотехнике.

Термоусадочный эффект может в небольшой степени (20—40%) проявляться и у некоторых необлученных полимерных пленок, что обусловлено возвращением при нагревании предварительно растянутой пленки к равновесному состоянию. Существенное отличие таких пленок от радиационно обработанных заключается в отсутствии у них сшивок между макромолекулами, а, следовательно, в гораздо меньшей эффективности усадки и низкой прочности. Терминологически эти две разновидности термоусаживающихся пленок пока не различают.

Терморасширяющиеся изделия на основе эффекта «памяти» не следует смешивать с изделиями из вспенивающегося полиэтилена, также получаемых по радиационной технологии, но с введением в композицию порофторных добавок. Такие изделия не связаны с «памятью» исходной формы, хотя при повышении температуры расширение может быть и весьма значительным.

К терморасширяющимся относятся сдвоенные формованием, сплюснутые или плоскосложенные изделия, которые при нагревании самопроизвольно разворачиваются и приобретают иную (именно ту, которую они имели до «складывания») форму. Например, практически двумерный (толщиной в доли миллиметра) кусок полиэтилена превращается при нагревании в бутылку или канистру. Отрезки плоской ленты, свернутой в рулон, что удобно при транспортировке, после нагревания становятся водосточными желобами.

Эффект памяти используется и при изготовлении детских игрушек. Так, одинаковые по размеру разноцветные полиэтиленовые кубики после нагревания превращаются в шарики, тетраэдры, фигурки зверей и т. п. Нагревание до температуры ниже 100°C (например, в горячей воде) вызывает проявление

эффекта памяти для сополимеров этилена с винилацетатом, этилакрилатом или бутеном, причем в зависимости от типа изделия при облучении требуются поглощенные дозы от 100 до 600 кГр.

Придать полимерам «память» без действия радиации можно и с помощью химических сшивающих агентов, создавая необходимую структурную сетку макромолекул. Но в первую очередь удивительная особенность полимеров «вспомнить» свою прежнюю форму связана с радиационной химией.

5.3.5. Производство термостойких и упрочненных полимерных материалов и изделий

Классическим примером радиационного процесса в химии полимеров является сшивание полиэтилена. Промышленное производство электроизоляционных материалов «ирратен» на основе облученного полиэтилена в виде пленки и лент было организовано в 1954 г. фирмой General Electric (США). У облученного полиэтилена повышается механическая прочность, тепло- и термостойкость. Это существенно расширяет области применения полимера.

Так, облученная полиэтиленовая пленка применяется для укрытия сennaжа; выстилания мелиорационных протоков, как электроизоляционный и упаковочный материал. Мешки для удобрений и других сыпучих материалов, изготовленные из такой пленки, надежны при транспортировке и гораздо более прочны, чем изготовленные из обычной полиэтиленовой пленки. Радиационно-модифицированная пленка тоньше (170 ± 15 мкм) и весят такие мешки меньше, чем мешки из обычной полиэтиленовой пленки толщиной 230 ± 25 мкм. Благодаря этому на 25—30% сокращается расход полиэтилена.

Основными преимуществами технологии радиационного сшивания по сравнению с традиционной являются: высокая скорость непрерывного процесса, уменьшение отходов при переработке и снижение энергетических затрат.

Особо важное значение имеет радиационная модификация полимерной (главным образом полиэтиленовой) кабельной изоляции. На рис. 5.12 приведена схема установки для радиационной обработки полиэтиленовой кабельной изоляции. Она включает мощный ускоритель электронов, устройства для транспортировки кабеля в зону облучения. Чтобы набрать необходимую поглощенную дозу, кабель многократно проходит под пучком электронов, а для равномерности радиационной обработки изоляции кабель движется «по восьмерке» (со скоростью 25—100 м/мин). Для создания инертной атмосферы в зоне электронного пучка и для предотвращения радиационного разогрева иногда применяют обдув азотом. На установке можно обрабатывать кабельные изделия любой длины. Поглощенная доза

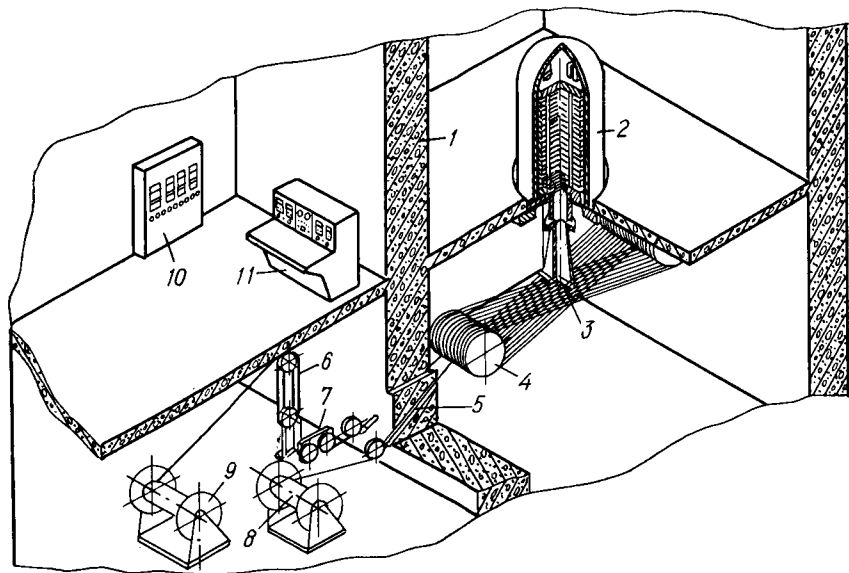


Рис. 5.12. Схема установки для радиационной модификации полиэтиленовой кабельной изоляции (по данным Э. Э. Финкеля):

1 — защитная стена; 2 — резонансный ускоритель электронов; 3 — выпускная система; 4 — система роликов; 5 — наклонный технологический канал; 6 — компенсатор; 7 — тяговое устройство; 8 — датчик; 9 — приемник; 10 — дозиметрический пункт; 11 — пульт управления

составляет 250—300 кГр. Радиационная обработка существенно повышает термостойкость изоляции кабеля, что позволяет использовать его для эксплуатации в более жестких энергетических режимах.

Кроме полиэтилена в качестве полимерной основы используют смеси полиолефинов (ПЭНП, ПЭВП, полипропилен) с эластомерами (СКЭП или СКЭПТ, особенно терполимер этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена). При добавлении к ПЭНП 20—30% этого терполимера необходимая поглощенная доза снижается до 100—150 кГр, а у сшитого материала повышаются короностойкость и гибкость, снижаются склонность к порообразованию и коэффициент трения. Радиационно-обработанная изоляция из каучукоподобного хлорированного полиэтилена применяется для электрических проводов, кабелей, электродвигателей, электрооборудования. Она отличается повышенной гибкостью.

Радиационной обработке на ускорителе электронов подвергают кабельную изоляцию, изготовленную из полиэтиленовой композиции, в состав которой входят сенсibilизаторы сшивания, снижающие необходимую поглощенную дозу, стабилизаторы и другие ингредиенты, например антипирены. Из сенсibilизаторов испытаны диметакрилатполиэтиленгликоль

(необходимое содержание гель-фракции достигается уже при поглощенной дозе 10—20 кГр), диаллилмалеинат, триаллилцианурат, полифункциональные мономеры с гидроксильной группой и т. п. Так, при добавлении дипропаргилсукцината и ограничении радиационного разогрева температурой 90°C, поглощенная доза снижается до 100—150 кГр. При этом метакрилатные и акрилатные сенсibilизаторы дают более высокую эффективность сшивания, чем аллиловые или гидроксилсодержащие. Акрилаты придают сшитым композициям большую прочность, чем соответствующие метакрилаты.

Для кабельной изоляции большой толщины характерно повреждение вследствие электрического разряда из-за накопления в кабеле электростатического заряда. Поглощенная доза, вызывающая пробой на ускорителе электронов с энергией 2—3 МэВ для кабеля, рассчитанного на напряжение 22 кВ, с толщиной изоляции 7 мм при скорости движения 26,6 м/мин составляет 88 кГр. Для подавления разряда в рецептуры полиэтиленовых композиций включают алкиламины, но поскольку они десенсибилизируют процесс сшивания, содержание аминов в композиции снижают за счет добавки спиртов. Из других добавок, выполняющих к тому же функцию сенсibilизаторов, рекомендованы дипропаргилсукцинат, триметилпропантриакрилат, триметилпропантриметакрилат, гександиолдиакрилат, пентаэритриттриакрилат. При использовании триметилпропантриметакрилата, например, выход сшивания, по сравнению с обработкой чистого полиэтилена, возрастает более чем в 5 раз.

Зарубежными фирмами для космической техники разработан композиционный материал на основе полиэтилена — изоляция ИПО для кабелей и проводов, который не плавится и не течет вплоть до температуры термодеструкции (325°C). Кроме того, этот материал имеет повышенное сопротивление растрескиванию при старении.

В кабельной технике находят применение сложные изоляционные системы, в том числе многослойные. Полиэтилен часто используется вместе с другими полимерами — поливинилхлоридом, полиамидом, различными сополимерами. Изоляция из таких композиций рекомендована для кабелей, используемых в очень жестких условиях, в том числе на ядерном реакторе: повышенная температура, кислород воздуха, ионизирующие излучения.

Радиационно-химическая технология применяется также для производства вспененных полимеров. Химически сшитый пенополиэтилен получают периодическим методом, поскольку температуры переработки композиции, разложения сшивающего агента (пероксида) и вспенивающего агента (порофора) различаются мало. Для увеличения вязкости расплава полиэтилен сначала сшивают, а затем в него вносят порофор. Радиационно-

ционный метод, не требующий нагревания для сшивания, позволяет организовать непрерывное производство пенополиэтилена.

Реализованы процессы, в которых операция вспенивания осуществляется при нагревании в готовом изделии — листе или трубке. Гранулят или изделия, содержащие вспенивающий агент, можно продолжительно хранить или транспортировать в компактной форме, а вспенивание проводить перед их применением.

При непрерывном производстве вспененного полиэтилена композиции готовят на обычном смесителе. Для облучения используют ускорители электронов. Сшивание протекает при комнатной температуре и за короткое время. Поглощенные дозы низки (20—100 кГр), эффективность радиационной обработки высока. Плотность сшивания можно легко регулировать. В качестве вспенивающего агента обычно применяют диазокарбонамид, разлагающийся при 200°C с выделением газов (из 1 г диазокарбонамида выделится 220—240 см³ газа — 60% N₂, 25% CO).

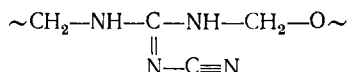
По другому варианту можно проводить радиационную полимеризацию мономера в присутствии вспенивающих агентов при обычной температуре. Получают гранулят, подвергают его радиационной обработке, при которой происходит сшивание полимера в небольшой степени. При последующем нагревании в условиях горячего прессования получают вспененный материал заданной формы.

Изделия из вспененного полиэтилена применяют в строительстве, автомобилестроении, судостроении, сельском хозяйстве, при изготовлении спортивных изделий, упаковки. Например, пенополиэтилен применяют для теплоизоляции трубопроводов горячей и холодной воды. В последнем случае предотвращается конденсация воды на трубопроводе.

Важной народнохозяйственной проблемой в СССР является замена металлических труб пластмассовыми. Поскольку полиэтилен — наиболее дешевый и крупнотоннажный полимерный материал, использование композиций на его основе позволило бы решить задачу производства труб оптимальным образом. Однако необходимо повысить прочностные свойства композиций полиэтилена, а также его теплостойкость в случае использования труб для горячего водоснабжения. Это может быть достигнуто с помощью радиационно-химической технологии. Радиационную обработку труб из полимерных композиций целесообразно проводить на мощных источниках γ -излучения (радионизотопные гамма-установки, радиационные контуры ядерных реакторов). Для этой же цели разработана опытно-промышленная установка с ускорителем электронов ИЛУ-6 (30 кВт). Скорость обработки труб 6—8 м/мин, поглощенная доза 250 кГр.

Для замены стали, расходуемой на формовочное оборудование при изготовлении железобетонных изделий в строительстве, применяют радиационно-модифицированные полимерные композиции, из которых изготавливают формы рельефообразующих матриц многоразового пользования. Так, композиция на основе ПЭВП, наполненная рубленым стеклопластиком (30%), применяется для изготовления матриц литьем под давлением. Матрицы подвергают радиационной обработке на ускорителе электронов ЭЛТ-1,5 при мощности поглощенной дозы 10 кГр/с и поглощенной дозе 0,5 МГр с последующей термообработкой при 130°C. При этом теплостойкость по Вика повышается на 36°C, твердость — на 66 МПа, прочность при разрыве при комнатной температуре — на 10,5 МПа. При использовании таких форм можно наносить рельефный рисунок на стеновые панели и другие строительные конструкции. По производственным затратам эти формы успешно конкурируют с резиновыми, стеклопластиковыми, металлическими и гипсовыми. Формы выдерживают более 200 циклов формования бетонных изделий в условиях воздействия агрессивных факторов, характерных для такого производства, без снижения прочностных свойств и с сохранением геометрии рельефного рисунка. Получаемые изделия (стеновые панели, ограждения балконов и лоджий) имеют глянцевую поверхность и не требуют дальнейшей отделки.

Радиационная обработка меховой овчины заменяет традиционные операции пикелевания (подготовка меховых шкурок к дублению) и дубления. Меховую овчину в течение 2 ч обрабатывают в барабане раствором дициандиамидного олигомера (5—10 г/л)



в катионной форме (обработан муравьиной кислотой при 18°C и pH 6—7), после чего подвергают воздействию γ -излучения (поглощенная доза 1 кГр), затем промывкой удаляют несвязанный олигомер. В результате радиационного воздействия 6% дициандиамидного олигомера либо прививается, либо участвует в структурировании кожаной ткани, а также цепей кератина волос. Механизм процесса весьма сложен: возможно образование трехмерного гомополимера дициандиамида и сшивание белковых молекул, прививка цепей дициандиамидного олигомера к биополимерам, образование системы взаимопроникающих сеток и т. п.

Радиационно-обработанная меховая овчина обладает лучшими физико-механическими свойствами, чем полученная по традиционной методике дубления: истираемость волосяного покрова уменьшается более чем в 1,5 раза. В такой же степени возрастает прочность связи волоса с основой. Несколько сни-

жается паропроницаемость, пароемкость и пористость, но гигиенические свойства меха сохраняются. Радиационная обработка устраняет так называемую «теклость волоса», повышает выход мехового полуфабриката по площади. Метод рекомендован к применению в производстве меховой овчины и других видов меха.

Увеличение концентрации раствора дициандиамида повышает термостойкость овчины, повышение поглощенной дозы ухудшает ее прочностные показатели вследствие проявления деструкции. При поглощенной дозе 1 кГр развиваются процессы структурирования, которые, вероятно, сенсибилизируются дициандиамидным олигомером, и это обеспечивает оптимальные свойства радиационно-обработанной овчины.

5.3.6. Вулканизация резиновых смесей

Радиационная вулканизация обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционной — термохимической. Значительно упрощаются рецептуры резиновых смесей, так как в них не входят вулканизующие агенты (сера, пероксиды, оксиды металлов), ускорители вулканизации и другие добавки. Поскольку вулканизационная сетка формируется под воздействием облучения, исключается опасность вулканизации резиновых смесей на вальцах и в резиномесителях при их приготовлении. Свойства резин, обусловленные формированием сетки, легко регулируются поглощенной дозой излучения без изменения состава резиновой смеси. При повышенных дозах для таких каучуков, как СКН, СКС, СКЭП, СКЭПТ, можно получать резины с высоким модулем, которые обладают повышенной работоспособностью в напряженном состоянии.

Применение ускорителей электронов для вулканизации резин приводит к существенному увеличению скорости процесса и, следовательно, его производительности по сравнению с термохимической вулканизацией. Появляется возможность объединить в одну поточную линию операции профилирования заготовок (шприцевание) и вулканизации, что важно для автоматизации процесса. Улучшается качество поверхности изделий, так как они не подвергаются нагреванию в процессе вулканизации. Исключаются некоторые промежуточные операции — перемотка заготовок, их талькирование и др.

Хорошими свойствами обладают вулканизаты, с С—С- и сульфидными шшивками, которые появляются при комбинированном использовании радиационной и термохимической вулканизации. Варьируя условия радиационной обработки, содержание вулканизующего агента и некоторых вспомогательных добавок, а также температурный режим и среду облучения, можно получать вулканизаты с определенным набором сшивок различной природы, достигая оптимальных эксплуатационных

свойств изделия. Часто процесс проводят в две стадии соответственно методам вулканизации. Необходимые для радиационной вулканизации поглощенные дозы можно снизить добавками сенсibilизаторов (см. раздел 3.2.8) и наполнителей.

Кислород воздуха существенно тормозит радиационную вулканизацию натурального каучука (НК), а также синтетических — изопренового (СКИ), этиленпропиленового (СКЭП), фторкаучуков вследствие развития окислительных реакций. Вулканизация бутадиенового (СКБ, СКД) и бутадиенинитрильного (СКН) каучуков менее чувствительна к кислороду, поэтому ее можно проводить на воздухе.

Исследовательскими работами показано, что шины нецелесообразно облучать целиком. Из-за сложности конструкции различные элементы шины при радиационной обработке, ведут себя по-разному. Так, например, полимерный корд разрушает, а металлический ухудшает равномерность радиационной обработки. Поэтому радиационной вулканизации следует подвергать отдельные элементы шин.

Процесс радиационной вулканизации включает следующие основные стадии: подготовка резиновой смеси, формование изделия, радиационная обработка, послерадиационная термообработка. На стадии формования можно при добавлении сшивающего агента провести термохимическую предвулканизацию, которая во многих случаях необходима, чтобы сформовать изделие в пресс-форме; радиационная же обработка проводится уже после извлечения изделия из формы.

Термохимическую и радиационную обработку можно проводить и в обратном порядке. Так, для повышения когезионной прочности сырой формовочной резины отдельные элементы шин (протектор, каркас, внутренний слой бескамерных шин) подвергают радиационной предвулканизации, облучая ускоренными электронами до небольшой поглощенной дозы (10—100 кГр). Таким образом достигается высокая формостойкость шин или ее частей и снижение их веса. Благодаря повышению когезионной прочности сырой резиновой смеси почти полностью исключается брак при сборке покрышек и на 20% сокращается продолжительность их изготовления. На рис. 5.13 приведена схема действующей в США высокопроизводительной непрерывной линии для облучения каландрованных заготовок элементов шин с ускорителем электронов Динамитрон (энергия 0,8 МэВ, сила тока пучка электронов 50 мА). Сочетание радиационной и термохимической технологии способствует повышению прочностных характеристик резины — снижается остаточное удлинение, повышается динамический модуль, сопротивление износу, повышается сопротивление утомлению и разрастанию трещин, на 15—20% увеличивается ходимость шин.

При радиационной вулканизации элементов шин с кордом, как и вообще резинотканевых изделий, для увеличения прочно-

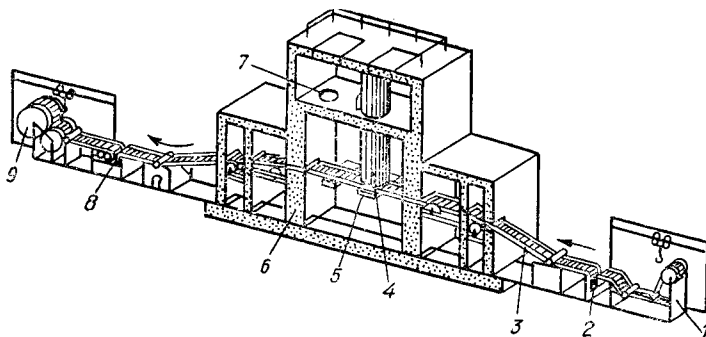


Рис. 5.13. Схема непрерывной линии для облучения каландрованных заготовок элементов автомобильных шин (по данным фирмы США Firestone Tire and Rubber Co. и Goodyear):

1 — размоточное устройство; 2, 8 — компенсаторы; 3 — транспортирующее устройство; 4 — ускоритель электронов; 5 — свинцовая заслонка; 6 — камера биологической защиты; 7 — место для резервного ускорителя электронов; 9 — намоточное устройство

сти связи резины с тканью необходимо заготовки перед облучением выдерживать под давлением не ниже 1 МПа для обеспечения хорошего контакта резины с тканью. Последующая радиационная обработка на ускорителе электронов с энергией 1,5 МэВ и силой тока пучка электронов 14 мА при поглощенной дозе 20 кГр дает качественные резинотканевые вулканизаты с сопротивлением расслаиванию 7 Н/см для резиновой смеси на основе бутадиевметилстирольного каучука СКМС-30АРК. В результате действия давления на границе эластомер — ткань формируется пограничный слой, в котором при радиационной обработке образуются химические связи между тканью и эластомером. Этому способствует введение в резиновую смесь радиационно-чувствительных полярных добавок — сенситизаторов, благодаря которым можно снизить необходимую поглощенную дозу, и следовательно, уменьшить опасность деструкции корда. На границе раздела ткань — эластомер вследствие их различной плотности возникают вторичные электроны, которые способствуют сшиванию эластомера. Следовательно, образование химических связей между резиной и тканью сопровождается также увеличением плотности сетки в объеме каучука.

Применение радиационной технологии в производстве резинотехнических изделий (РТИ) повышает жизнеспособность смесей, надежность изделий, удешевляет технологию. Радиационный метод применим для производства монолитных и пористых РТИ, сложных профилей, чтобы шприцованные изделия сохраняли точную конфигурацию рекомендуется проводить их радиационную обработку в холодной воде или солевом растворе, когда сырые заготовки находятся как бы во взвешенном состоянии. Практически по всем показателям радиационно-вулканизированные РТИ превосходят термохимические (пер-

оксидные) вулканизаты или, по крайней мере, не уступают им.

Выбор источников излучений для радиационной вулканизации определяется толщиной, формой изделия и производительностью процесса. Например, для производства кабельной изоляции на основе шприцеванной силоксановой резины применяется установка непрерывного действия с ускорителем электронов.

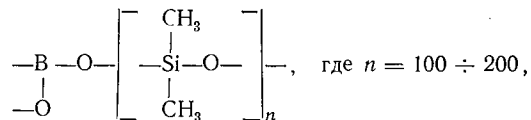
Перспективно использование ускорителей электронов для радиационно-химического структурирования и модификации полимерных покрытий искусственных кож. Применение сенсibilизаторов прямого действия, распределенных в объеме эластомера (например, СКЭП) на молекулярном уровне, а не в виде отдельной фазы, способствует получению материалов с улучшенными динамическими и прочностными характеристиками при пониженной поглощенной дозе.

При радиационной вулканизации латекса натурального каучука оптимальная поглощенная доза составляет 130 кГр, что значительно меньше, чем для твердого НК (~500 кГр), а использование для вулканизации латекса добавки сенсibilизатора (галогенсодержащие агенты) снижает поглощенную дозу до 10 кГр (см. стр. 178).

5.3.7. Производство самослипающихся изоляционных материалов

Существенным достижением отечественной радиационно-химической технологии является разработка и промышленное внедрение на одном из заводов синтетического каучука радиационной вулканизации полиборсилоксанов для получения термостойких самослипающихся электроизоляционных материалов.

Известно, что резины на основе полибордиметилсилоксана



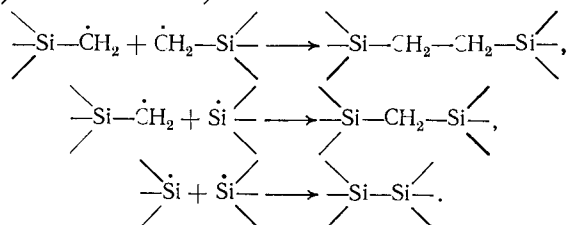
обладают аутогезией, т. е. способностью к самослипанию. Это свойство обусловлено возможностью образования координационных связей между группами —B—O— и —Si—O— на соприкасающихся поверхностях полимеров. Аутогезия проявляется при комнатной температуре через 1—2 сут после контакта поверхностей и завершается образованием практически монолитного образца. При этом полимеры сохраняют высокую термостойкость, присущую полисилоксанам, и характерную для эластомеров эластичность.

Однако полибордиметилсилоксан не вулканизуется пероксидами в условиях, обычных для вулканизации полидиметилсилоксана. Можно пероксидную вулканизацию осуществлять в

более жестких условиях, но тогда остатки пероксидов в вулканизатах отрицательно влияют на эксплуатационные свойства материалов — ухудшаются физико-механические показатели в условиях теплового старения.

Радиационный метод вулканизации полиборсилоксанов позволяет получать термостойкие самослипающиеся электроизоляционные материалы в виде лент толщиной 0,2—0,8 мм типа ЛЭТСАР или полотен с подложкой из стеклоткани или стеклотканевого трикотажа типа РЭТСАР или РТЭТСАР.

Процесс протекает с образованием при рекомбинации радикалов — $\text{Si}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $-\text{Si}-$ таких типов поперечных связей:



Введение винильных групп в полидиметилсилоксан (молярная доля 0,1%), значительно интенсифицирует процесс вулканизации за счет их участия в сшивании. Упрочняющие вулканизаты наполнители (белая сажа, технический углерод) также повышают эффективность процесса.

При разработке технологии радиационной вулканизации полиборсилоксанов и составлении рецептов резиновых смесей следует помнить о необходимости сохранить хорошие электрические показатели и повысить механическую прочность, эластичность, термостойкость, в частности при повышенном давлении в закрытой системе, морозостойкость, снизить остаточную деформацию при сжатии в условиях нагревания до 150—250 °С. Термостойкость радиационно-вулканизованных полигетеросилоксанов кратковременно (несколько минут) достигает на воздухе 420 °С, а в закрытой системе 570 °С. В течение 200—300 сут на воздухе удовлетворительные физико-механические показатели сохраняются при 250 °С, в течение 30 сут — при 300 °С, 1—1,5 сут — при 350 °С, 1 ч — при 390 °С. Ниже приведены некоторые физико-механические и диэлектрические характеристики самослипающихся электроизоляционных лент:

Прочность при разрыве, МПа	7—9
резиностеклоткани	50—60
Относительное удлинение, %	510—625
резиностеклотрикожа	120
Остаточное удлинение, %	8—10
Электрическая прочность при 20 °С, МВ/м	28—44
tg δ · 10 ³ при частоте 50 Гц и 20 °С	3
Удельное объемное сопротивление при 20 °С, Ом · см	10 ¹⁴ —10 ¹⁵
Короностойкость	Высокая

При навивании ленты вполнахлеста на цилиндрические стальные стержни через 48 ч при 20°C образуется монолитная изоляция. Свойство самослипания сохраняется в материале и после его хранения в полиэтиленовых пакетах и с полиэтиленовыми прокладками в течение восьми месяцев. Изоляция обладает высокой тепло-, термо- и водостойкостью и, в отличие от изоляции из других материалов (лавсановых, поликарбонатных, полиакрилатных пленок), не разрушается при длительном кипячении и выдерживании в парах кипящей дистиллированной воды. Она обладает хорошей стойкостью к истиранию, стойкостью к действию некоторых видов масел (турбинного, дизельного), нетоксична. Такой удачный комплекс свойств обусловлен не только применением в качестве полимерной основы полигетеросилоксана, но и характером вулканизационной сетки и дезактивацией при высоких температурах отдельных макромолекулярных радикалов.

Технологический процесс производства самослипающейся ленты складывается из следующих основных операций: подготовка каучуков и ингредиентов, приготовление резиновой смеси, изготовление сырой ленты, радиационная вулканизация ленты, упаковка и хранение вулканизированной ленты. Процесс производства резиностеклоткани включает также операции подготовки стеклоткани и нанесения на нее резиновой смеси.

Радиационная обработка ленты проводится на промышленной гамма-установке РВ-1200 (см. табл. 1.1) с источником γ -излучения активностью 3,7—37 ПБк. Средняя мощность поглощенной дозы примерно 8 кГр/ч. Радиационная обработка проводится на воздухе в течение нескольких часов.

Для радиационной вулканизации резиностеклоткани используют также каскадный ускоритель прямого действия КГЭ-500 с энергией электронов пучка 300—500 кэВ, разворачиваемого на площади 950×40 мм. На этом ускорителе реализован непрерывный технологический процесс со скоростью протяжки резиностеклоткани 1—3 м/мин. Оптимальная для вулканизации поглощенная доза 50—70 кГр при силе тока пучка электронов 1,2 мА при обдуве ленты в развернутом состоянии инертным газом. При вулканизации на гамма-установках поглощенные дозы для лент, намотанных на бобины, составляют 100—130 кГр на воздухе. Для равномерного распределения поглощенной дозы бобины вращаются.

Самослипающуюся ленту и резиностеклоткань можно применять как электроизоляционный материал в генераторах, электродвигателях, высоковольтных трансформаторах, буровом и сварочном оборудовании, для проведения ремонтных работ без демонтажа и в полевых условиях, склейки полупроводниковых элементов, для изоляции «горячих» участков газопроводов и др. При этом повышается культура производства и упрощается технология.

5.3.8. Отверждение лакокрасочных покрытий

Радиационное отверждение полимерных покрытий представляет собой новое прогрессивное направление в лакокрасочной технологии. Поскольку покрытия наносятся в виде тонкой пленки на соответствующую подложку (древесину, фанеру, металл, фольгу, керамику, полимеры и полимерные материалы, бумагу, картон и т. д.), для радиационной обработки эффективными источниками излучения являются ускорители электронов.

По традиционной лакокрасочной технологии отверждение лаковых (полимер+растворитель) покрытий происходит в присутствии «вещественных» инициаторов и ускорителей сшивания при нагревании до 60—70 °С в течение нескольких часов. Поскольку при этом испаряются органические растворители, окрасочные цехи и участки являются пожаро- и взрывоопасными производствами. При длительном процессе сушки на поверхности покрытия образуются различные дефекты, поэтому она требует последующей обработки путем шлифования и полирования. Этим осложнений избегают при использовании радиационной технологии, когда растворитель исключен, а отверждение покрытий достигается за секунды или их доли (оптимально 0,1—0,2 с) на конвейере под пучком ускоренных электронов. Радиационная технология применима также для отверждения грунтовочных и шпатлевочных слоев.

Преимущество радиационного процесса в его высокой производительности, экономии электрической энергии, а также производственной площади из-за отсутствия сушильных установок и сокращения длины окрасочной линии, проведении процесса при обычной температуре, исключении из сферы производства летучего растворителя, возможности получать изделия в готовом виде, без дополнительной обработки (шлифования и полирования). Существенно снижается расход материалов, улучшаются условия производства. Радиационно-отвержденные покрытия имеют повышенную твердость, прочность на истирание, более высокую тепло-, водо- и химическую стойкость.

В отличие от отверждения под действием УФ-излучения отверждение под пучком электронов пригодно для пигментированных лакокрасочных материалов любого цвета, не требуется применения фотоинициаторов и фотосенсибилизаторов, хотя могут быть полезны сенсибилизаторы радиационного отверждения.

Для отверждения покрытий наибольшее применение находят ускорители с энергией электронов 150—600 кэВ, причем за рубежом предпочтение отдается более экономичным низкоэнергетичным ускорителям, а в Советском Союзе — среднеэнергетичным ускорителям. Выбор ускорителя электронов, способного обеспечить необходимый режим радиационной обработки при отверждении покрытия, определяется следующими основ-

Рис. 5.14. Взаимосвязь параметров радиационного отверждения покрытий с использованием низкоэнергетичного ускорителя ESH-150 (энергия электронов 150 кэВ, максимальная мощность поглощенной дозы 0,45 МГр/с) (по данным В. Цеха)

ными параметрами: 1) напряжение (кВ), от которого зависит кинетическая энергия электронов (кэВ), глубина их проникновения, а следовательно, и допустимая толщина отверждаемого слоя; 2) сила тока пучка электронов (мА), от которой зависит мощность поглощенной дозы; 3) ширина развертки пучка, в зависимости от геометрии изделия.

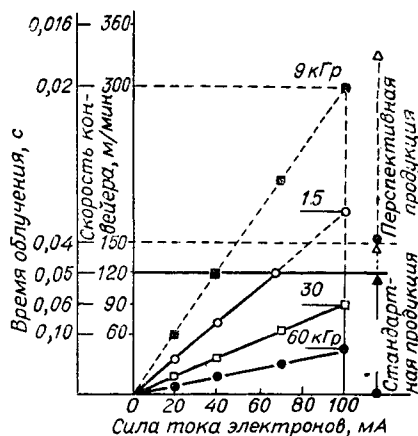
Сила тока пучка электронов варьируется в современных ускорителях в широких пределах: 20—120 мА. Чем выше сила тока, тем больше энергии излучается в единицу времени, а следовательно, тем выше мощность поглощенной дозы.

Ширина развертки пучка определяет размеры зоны облучения и доходит до 2,3 м. Помимо традиционных ускорителей с разверткой пучка сканирующей системой, в зарубежной практике появились новые ускорители без сканирования пучка с горячим катодом в виде вольфрамовой проволоки длиной до 2,5 м (рабочая ширина отверждаемой поверхности). Максимальное ускоряющее напряжение на таких ускорителях 270 кВ.

Необходимая поглощенная доза определяется радиационной чувствительностью отверждаемого лакокрасочного материала. Для обеспечения необходимой поглощенной дозы выбирают скорость движения конвейера, на котором перемещаются под пучком электронов подвергаемые радиационной обработке объекты, учитывая при этом заданную на ускорителе электронов мощность поглощенной дозы (рис. 5.14). Скорость движения конвейера при отверждении покрытий на деревянных поверхностях от 6 до 45 м/мин, покрытий на металлических поверхностях — гораздо выше (более 100 м/мин).

Основой для лаков, из которых получают покрытия по радиационной технологии, обычно являются олигомеры, в которые добавляется небольшое количество мономера, с одной стороны, способствующего снижению вязкости лака при нагревании, что облегчает его нанесение на подложку путем налива, а с другой, принимающего участие в формировании структурной сетки (см. раздел 3.2.7). В качестве пленкообразователей применяют следующие олигомеры с молекулярной массой 300—5000.

*Непредельные полиэфир*ы с двойными связями а) малеинового или фумарового типа, б) акрилового типа, различающиеся



по расположению связей в цепи макромолекулы. Из первых наиболее эффективны фумараты, однако в чистом виде они не производятся. Обычно олигомерные системы содержат малеиновые и фумаратные группировки. Увеличение содержания последних существенно ускоряет процесс отверждения и делает его менее чувствительным к кислороду. Олигомеры с акрилатными или метакрилатными группами на концах цепи макромолекулы эффективнее малеиновато-фумаратных.

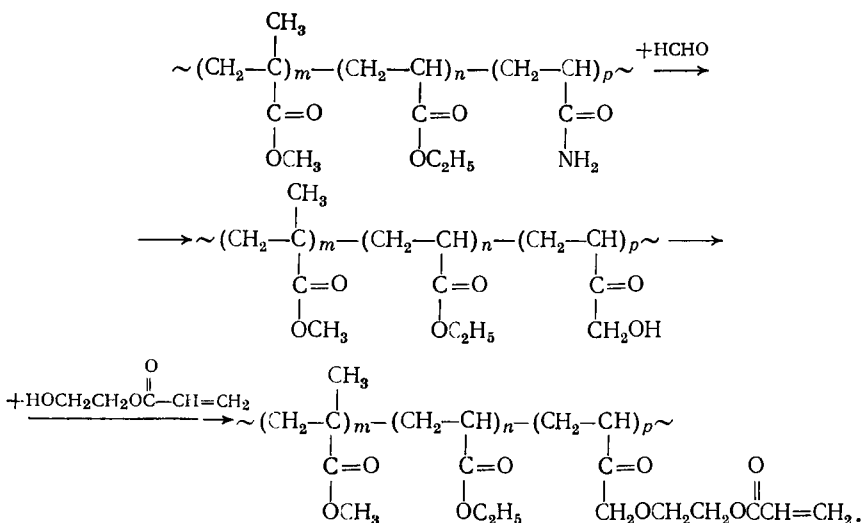
Эпоксидные смолы и глицидиловые производные N-гетероциклических соединений (например, гидантоина), модифицированные акриловой или метакриловой кислотой (или их хлорангидридами).

Полиуретаны, модифицированные по конечным изоцианатным группам гидроксилсодержащим акрилатом (например, 2-гидроксиэтилметакрилатом).

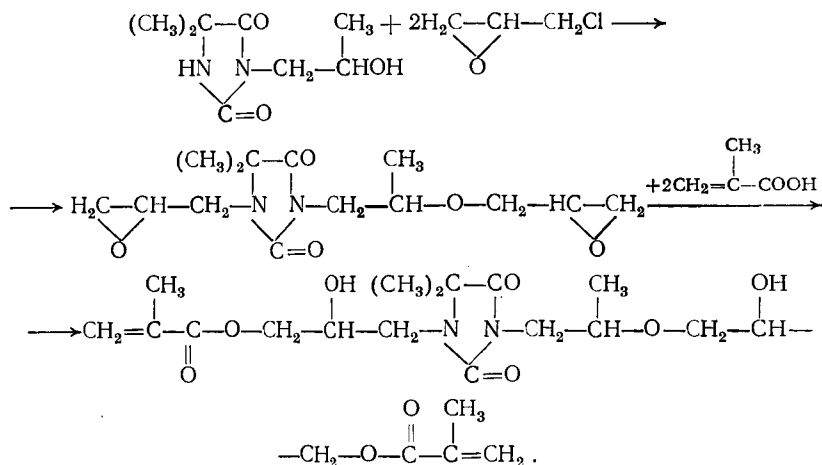
Применяют также насыщенные полимеры (например, поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида, хлорированные каучук и полипропилен) в композициях с акриловыми (метакриловыми) мономерами. При отверждении покрытий, по-видимому, происходит радиолиз полимера с отрывом H или Cl и образованием радикалов. Этот вид пленкообразователей требует высоких доз излучения, что ограничивает его практическое использование.

Ниже для примера приведены пленкообразователи, отверждаемые при низких (менее 10 кГр) поглощенных дозах.

Из терполимера метилметакрилата, этилакрилата и акриламида путем двухступенчатой обработки формальдегидом и 2-гидроксиэтилакрилатом получают олигомер с активными акрилатными группами:

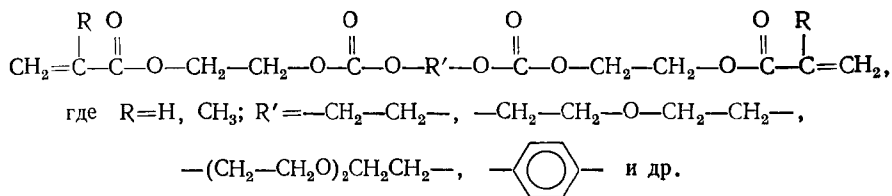


Из N-гетероциклического соединения 3-(2'-гидроксипропил)-5,5-диметилгидантоина путем обработки его эпихлоргидрином с целью введения глицидиловых групп и последующего их раскрытия метакриловой кислотой получают олигомер, содержащий концевые метакриловые группы:



Такой олигомер с молекулярной массой 470 обладает хорошей адгезионной способностью благодаря наличию OH-групп и эластичностью за счет «шарнирного» кислорода. Однако такие олигомеры в настоящее время относительно дорогие.

Легко отверждаются (поглощенная доза значительно ниже 10 кГр) олигоэфиркарбонаты ряда акрилатов и метакрилатов:



В качестве мономеров применяют стирол, акрилаты, метакрилаты, винилацетат, эфиры малеиновой или фумаровой кислоты, аллиловые соединения и др.

Кроме перечисленных выше монофункциональных мономеров применяются также весьма эффективные и менее летучие ди- и полифункциональные олигоэфиракрилаты: диакрилаты 1,4-бутандиола, 1,6-гександиола, триэтиленгликоля; триакрилаты триметилолпропана, пентаэритрита. Присутствие таких мономеров в лаковой композиции способствует при ее радиационном отверждении повышению плотности сетки; одновременно улучшаются технологические свойства лака.

Для радиационно-отверждаемых покрытий на металле в качестве связующего предложены акрилированные (или метакрилированные) эпоксидные смолы с разбавителем — олигоэфир-акрилатом (например, МГФ-9) и добавкой 5—10% третичного амина для раскрытия не полностью акрилированных эпоксидных групп. Покрытия характеризуются удовлетворительной твердостью, адгезией к подложке и стойкостью в 10%-х растворах соляной, серной и азотной кислот.

Для пигментированных покрытий наиболее пригодны диоксид титана, желтые свинцовые кроны, а из наполнителей — мел, тяжелый шпат. Они, как правило, интенсифицируют отверждение, благодаря образованию вторичных электронов на поверхностях раздела в облучаемой гетерогенной среде, а сами не изменяются под пучком электронов.

Для облагораживания поверхности рулонированных материалов из текстиля, полимерной пленки, бумаги, фольги, стеклопластика и других материалов применяются установки с низкоэнергетичными ускорителями. На них проводится отверждение тонкослойных лаковых или пигментированных покрытий, получение методом каширования дублированных материалов, многослойных пленок, клеевых лент, прививка с приданием водоотталкивающих или иных свойств поверхности, печатание с закреплением, имитация текстуры древесины на бумаге и т. п. И все это при высокой скорости процесса (до 120—150 м/мин). Совершенствованием рецептур лакокрасочных композиций радиационного отверждения, требующих поглощенных доз менее 15 кГр, можно повысить скорость конвейера до 300 м/мин (см. рис. 5.14).

Особенно эффективен процесс радиационного отверждения покрытий на металлических поверхностях вследствие дополнительного воздействия вторичных электронов, возникающих при отражении пучка металлической подложкой. Так, по данным фирмы Ford Motor Co. (США), применяющей радиационную технологию в автомобилестроении с 1970 г., при формировании покрытий на алюминиевой фольге под пучком ускоренных электронов (100 мА, 300 кВт) скорость конвейерной ленты достигает 100 м/мин и выше. Эта фирма применяет радиационное отверждение покрытий на частях колес и на кузове автомобиля.

С 1981 г. на автомобильной фирме Volkswagen (ФРГ) успешно работает пилотная установка для нанесения декоративных покрытий на диски автомобильных колес. Покрытия «под серебро» толщиной 35—50 мкм отверждаются под ускорителем (200 кВ, 40 мА) на вращающемся столе, встроенном в конвейерную колесную линию, за 3 с при поглощенной дозе 300—360 кГр в условиях продувания гнезда с колесом азотом (расход азота 40 м³/ч). Электроны низкой энергии отражаются от металлической поверхности и, проникая в потаенные участки сложного рельефа, эффективно отверждают поверхность покры-

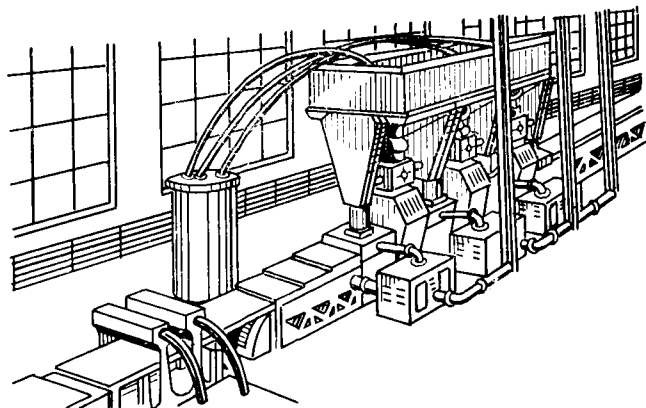


Рис. 5.15. Общий вид промышленной установки с ускорителем «Аврора» для отверждения лакокрасочных покрытий

тия. Покрытия по качеству превосходят полученные обычным методом. В 1985 г. введена в действие промышленная установка производительностью 22 диска в минуту с ускорителем электронов 180—200 кВ, 60 мА, 35 кВт.

В СССР созданы опытно-промышленные и промышленные участки для нанесения покрытий на изделия из древесины, в первую очередь для лакирования футляров телевизоров и щитовых деталей мебели с ускорителем «Аврора» с тремя автономными блоками облучателей (рис. 5.15) и скоростью конвейера около 6 м/мин; процесс осуществляется в инертной среде (содержание кислорода не более 0,1%).

Время отверждения сокращено до 0,1 с и уменьшены во много раз, по сравнению с термохимическим процессом, производственные площади. Покрытия получают с более высокой температурой размягчения, повышенной плотности и химической стойкости, с лучшей адгезией.

Для мебельных фабрик нашей страны разработана поточная линия с двумя радиационно-химическими установками, причем последняя имеет два облучателя. Лаконалив осуществляется перед входом изделия на каждую установку, поэтому толщина покрытия составляет $2 \times 150 \text{ мкм} = 300 \text{ мкм}$, скорость конвейера до 15 м/мин.

В настоящее время большинство лаковых композиций успешно отверждаются по радиационной технологии только при проведении процесса в инертной среде, так как кислород воздуха и особенно озон, образующийся в зоне облучения, существенно ингибируют процесс отверждения; получаются липкие покрытия. Озон и оксиды азота ухудшают также санитарную обстановку вокруг ускорителя и вызывают коррозию оборудования. Поэтому при создании подобного рода технологических

линий всегда предусматривается мощная вентиляция. В качестве инертной среды используют азот или продукты сгорания природного газа. В некоторых случаях процесс ведут под пленкой (например, лавсановой), которая изолирует формирующиеся покрытия от влияния воздуха.

Для устранения липкости следует проводить дополнительную обработку покрытий УФ-лучами, для чего на конвейере по ходу движения изделий после ускорителя электронов рекомендуется устанавливать УФ-излучатели. Можно вводить в композицию аэросилы с адсорбированной пленкой парафина и стеариновой кислоты или церезина. При нагревании лака парафин всплывает на поверхность покрытия и тем самым защищает его от влияния кислорода. Однако при таком способе получают матовые покрытия.

В зависимости от энергии пучка электронов для безопасности персонала ускорители обеспечивают общей или местной радиационной защитой. Она необходима в первую очередь для защиты от тормозного (рентгеновского) излучения, которое возникает при взаимодействии электронного пучка с элементами оборудования системы. Общую защиту для средне- и высокоэнергетичных ускорителей реализуют путем размещения установки в специальных бетонированных камерах. В случае низкоэнергетичных ускорителей для местной защиты используют свинцовые листы, которыми экранируют зону облучения. Например, для ускорителя с энергией пучка электронов 150 кэВ применяют свинцовые листы толщиной около 5 мм. В этом случае мощность экспозиционной дозы рассеянного излучения на расстоянии 5 мм от поверхности листа составляет 0,05 мР/ч, что соответствует санитарным нормам.

Метод радиационного отверждения находит применение и в производстве магнитофонных пленок. На ленточную подложку из полиэтилентерефталата наносится композиция, включающая, например, акрилатные олигомеры (с различным числом функциональных групп), терполимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (или линейные полиуретаны) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с адсорбированным Co (при ориентации пигмента в магнитном поле). После высушивания покрытие обрабатывается пучком электронов на низкоэнергетичном ускорителе СВ-150 (150 кэВ) с линейным катодом в атмосфере азота. Толщина покрытия 5,6—9,0 мкм. Радиационно-отвержденные пленки имеют высокий модуль Юнга, низкий коэффициент трения, хорошие магнитные показатели и высокую износостойкость. Однако адгезионные свойства покрытия пока недостаточны.

Типичный режим радиационного метода закрепления покрытий на основе олигоуретанов на пленке для магнитной записи: поглощенная доза 50 кГр, скорость ленты 150 м/мин.

Радиационный метод отверждения покрытий находит применение в радиотехнике, в автомобилестроении, в производстве

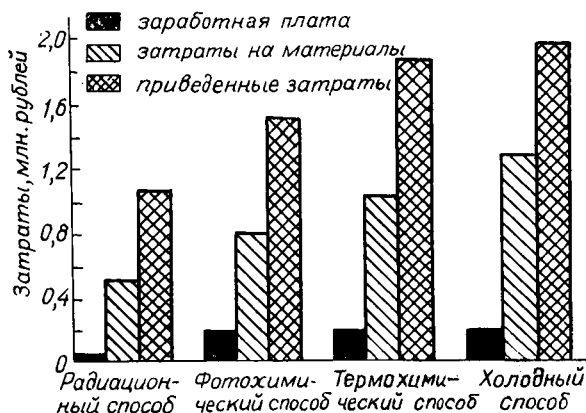


Рис. 5.16. Диаграмма затрат на лакирование щитов в мебельной промышленности с использованием различных способов отверждения при производительности 1 млн м²/год и рабочем времени 3500 ч/год (по данным Г. В. Ширяевой, 1980 г.)

велосипедов и мотоциклов, в мебельной промышленности, в строительстве, при изготовлении упаковочного материала (в том числе и с использованием трафаретной технологии) и в других отраслях. Этот метод начинают применять для отверждения покрытий на бумаге, изготовления дублированных материалов, предназначенных для поверхностной отделки дешевой мебели, обоев, внутренних стенок мебели, выдвижных ящиков и т. п. Перспективно применение радиационного отверждения ускоренными электронами типографских красок. При этом обеспечивается моментальное закрепление красочного изображения.

Наглядное представление об экономическом преимуществе радиационного способа перед фотохимическим, термохимическим отверждением и отверждением на холоду в присутствии высокоактивных катализаторов дает диаграмма, приведенная на рис. 5.16. Ориентировочная стоимость основных фондов для тех же способов отверждения составляет соответственно 330, 440, 500 и 550 тыс. руб.

5.3.9. Производство композиционных материалов

Радиационно-химическое модифицирование разнообразных пористых материалов (например, древесины, а также бетона) путем пропитки их мономерами или мономерно-олигомерными композициями и последующей радиационной обработки позволяет создавать различные полимерные композиционные материалы. Пропитка может осуществляться по всему объему, частично или на поверхности образца, как в случае непористого стеклопластика. Обычно имеют дело с гетерогенными наполненными системами, где роль наполнителя — армирующей основы выполняет древесина или другие указанные выше материа-

лы, а роль связующего — полимерная матрица из полимеризованных мономеров или структурированных олигомеров. Максимальная степень пропитки разных видов древесины, бетона и других пористых материалов для различных мономеров, равная привесу мономера (полимера) (в %), приведена ниже:

Береза	70—80	Бук, граб	40—60
Осина	100—120	Бетон (плотный)	3—9
Ольха	75—85	Асбоцемент	10—20
Ель	90—110	Түф	10—20
Сосна	70—80	Керамзитобетон	20—70
		Газобетон	70—130

5.3.9.1. Древесина радиационно-химической модификации

Идея пропитки древесины мономерами и облучения импрегнированного образца ионизирующими излучениями была предложена и осуществлена в конце 50-х годов в нашей стране.

Химические процессы, развивающиеся при радиационной обработке в древесине, объемно пропитанной виниловыми, акриловыми мономерами (стирол, метилметакрилат, винилацетат и др.) или их смесями с олигомерами, например с непредельными полиэфирами, разнообразны. Это и гомополимеризация мономеров, и их прививка к целлюлозе (точнее, лигноуглеводному комплексу), и образование сетчатой полимерной структуры в порах и оболочках клеток древесины, и частичная деструкция целлюлозы. Из них основным является радиационная полимеризация мономера в порах древесины. Древесина радиационно-химической модификации (ДРХМ)* с оптимальными свойствами получается при использовании метилметакрилата. Процесс является экзотермическим, максимум тепловыделения соответствует 70—80% заполимеризованного мономера; с увеличением мощности поглощенной дозы он достигается быстрее.

Исходным сырьем могут служить малоценные породы древесины (например, осина, береза; в принципе, можно использовать любую древесину, в том числе тропических пород, бамбук и т. п.). Продукт радиационной обработки обладает высокими прочностными характеристиками (табл. 5.1), высокой водо- (табл. 5.2), био- (табл. 5.3) и химической стойкостью, повышенной формостойкостью.

Наименьшим водопоглощением отличаются ДРХМ на основе малоценных пород древесины — серой ольхи или осины, пропитанной стиролом.

Добавление к мономерам фосфора или галогенов, например в виде трибутилфосфатов (30%) или β, β' -дихлорэтилового эфи-

* Термин древесина радиационно-химической модификации (ДРХМ) (ГОСТ 23944—80) является обязательным для применения в технической и справочной литературе вместо ранее применявшегося термина древесно-пластмассовый материал (ДПМ); в английской литературе — Wood plastic composite (WPC), в немецкой — Holzpolymer, Polymerholz.

Т а б л и ц а 5.1

**Механические свойства древесины натуральной
и радиационно-модифицированной полиметилметакрилатом**

Показатели	Дуб	Береза		Осина	
	натураль- ный	натураль- ная	модифици- рованная	натураль- ная	модифици- рованная
Прочность при статическом изгибе, МПа	100—130	100—110	До 250	70—75	До 150
Сопротивление скалыванию вдоль волокон, МПа					
тангенциальное	8,5	7,0	21	5,5	15
радиальное	7,5	6,5	15	5	10
Прочность при сжатии вдоль волокон, МПа	50—52	40—45	100—125	35	100
Истирание, мм	0,66	0,70	0,23	1,15	0,55

Т а б л и ц а 5.2

Водостойкость древесины березы, радиационно-модифицированной полиметилметакрилатом

Древесина	Привес по- лимера, %	Водопогло- щение, %	Набухание, %	Время до- стижения максималь- ного набу- хания, τ_n , ч	Скорость на- бухания $100/\tau_n$, ч ⁻¹
Натуральная	—	79	12,5	7	14,3
Модифицированная	46	35	6,7	73	1,38
	84	19	5,5	190	0,53
	118	7	4,8	324	0,31

Т а б л и ц а 5.3

Биостойкость* древесины березы, радиационно-модифицированной полимерами

Полимер	Привес по- лимера, %	Поглощен- ная доза, кГр	Потеря массы древесины, %	
			исходной	модифици- рованной
Полистирол	77	350	36	1,6
Полиметилметакрилат	52	50	17,2	0
Поливинилхлорид	29	50	43,6	1,9

* Биостойкость оценивали выдерживанием образцов исходной и модифицированной древесины на культуре гриба *Coniophora Cerebella*.

ра винилфосфоновой кислоты (винифоса), придает ДРХМ самозатухаемость или полную негорючесть. Введение стабилизаторов повышает стойкость древесно-пластмассовых композиций к воздействию высоких температур и влажности, хотя и требует повышения поглощенных доз при радиационной обработке.

В результате такой модификации улучшается внешний вид древесины, радиационно-химическая обработка дешевой древесины с добавкой красителей позволяет имитировать дорогие сорта древесины. Конечно, для получения ДРХМ используют и ценные породы древесины (дуб, ясень), но чаще всего — березу.

Плотность композиционного материала выше, чем у исходной древесины. Поэтому, например, из радиационно-модифицированной осины можно получать прекрасный высокоизносостойкий паркет. Опытная партия такого паркета, а также паркета из березы, с успехом испытывалась в очень жестких условиях при входе на эскалатор одной из станций Московского метрополитена; по внешнему виду и прочности такой паркет превзошел натуральный дубовый паркет (табл. 5.4). Срок службы паркета из ДРХМ 50 лет, поэтому он особенно пригоден для покрытия полов общественных и административных зданий.

Расчеты, проведенные как советскими, так и зарубежными специалистами, по экономике производства паркета из ДРХМ показали экономическую целесообразность радиационно-химического производства, причем паркетная планка лицевого покрытия из ДРХМ может быть вдвое меньшей толщины, по сравнению с дубовой, вырабатываемой на современных предприятиях.

ДРХМ можно применять также для изготовления некоторых строительных деталей, например, дверных блоков, оконных переплетов, декоративных панелей, шлифованных планок, сооружений в химических цехах, формоустойчивых моделей для литья. За рубежом ДРХМ начинают использовать для изготов-

Таблица 5.4

Результаты испытаний паркета из древесины, натуральной и радиационно-модифицированной полиметилметакрилатом

Древесина	Длительность испытаний, сут	Число прошедших людей, тыс.	Износ, мм	
			общий	на 100 тыс. наступаний
Дуб натуральный	63	377	0,97	0,13
Береза модифицированная	63	420	0,91	0,11
Осина модифицированная	38	230	0,36	0,08

ления спортивного инвентаря — клюшек, ракеток, рукояток спортивного лука для стрельбы, скользящей поверхности лыж; рукояток ножей, музыкальных инструментов и др. В текстильной промышленности из ДРХМ можно изготавливать челноки, шпули и другие детали, причем их срок службы в несколько раз выше, чем у деталей из обычной древесины. Так, станки, оснащенные челноками из ДРХМ, работают без их замены более двух лет, тогда как замену обычных челноков проводят через три недели и ежедневно необходимо зачищать их поверхность.

Метод пропитки мономерами с последующей радиационной обработкой использован в разных странах для сохранения культурных ценностей. Проведено «радиационное укрепление» различных статуй и статуэток, предметов этнографии, мебели, церковной утвари, музейных реликвий, причем не только из древесины, но и из камня (скульптуры) и керамики (гончарные изделия), костей скелетов и т. п. В 1976—1978 гг. в Центре ядерных исследований в Гренобле (Франция) таким методом успешно реставрировано десять мумий, в том числе мумия Рамзеса II.

Для получения ДРХМ наиболее подходящим является γ -излучение радиоизотопных установок или радиационного контура, обладающее наибольшей проникающей способностью в объеме обрабатываемой древесины. Бетон толщиной 20 см, а древесина толщиной 45 см примерно в 10 раз ослабляют мощность поглощенной дозы γ -излучения. Ускорители электронов можно применять только для изделий, толщина которых доступна для пучка электронов данной энергии.

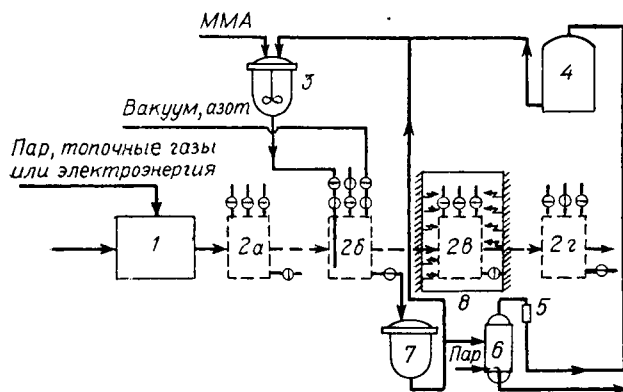
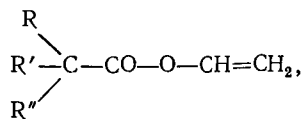


Рис. 5.17. Принципиальная схема радиационной модификации пористых материалов (по данным Е. А. Борисова, Ф. З. Райчука, Г. В. Ширяевой):

1 — сушильная печь; 2 — радиационно-химический аппарат в положении загрузки (а), вакуумирования и пропитки (б), облучения (в) и разгрузки (г); 3 — расходная емкость для мономера; 4 — склад мономера; 5 — конденсатор; 6 — перегонная колонна; 7 — промежуточный сборник для использованного мономера; 8 — камера облучения

Типичная технологическая схема производства ДРХМ или радиационно-модифицированных пористых материалов представлена на рис. 5.17. Исходный древесный материал поступает в емкости сначала для сушки (влажность древесины до 12%, бетона — до 0,1%), а затем для пропитки мономером. В процессе сушки капиллярно-пористое пространство освобождается для проникновения мономера. Емкость вакуумируют до остаточного давления 20 гПа, а затем вводят мономер или мономер-олигомерную смесь и под давлением 0,69—3,9 МПа в течение 1 ч проводят пропитку. После удаления избытка мономера контейнеры с древесными (или иными) изделиями поступают на установку радиационного отверждения в инертной атмосфере (азот) и далее на выгрузку, отделку, упаковку. Поскольку при поглощенных дозах более 50 кГр возможна деструкция целлюлозы, требуемые для метилметакрилата и винилацетата поглощенные дозы 60—140 кГр снижают вплоть до 10 кГр применением сенсibilизаторов (тетрахлорметана, трибутилфосфата) или легко радиационно-полимеризующихся мономеров, например



где R, R', R'' — алкильные радикалы нормального строения.

Срок окупаемости радиационно-химических установок для получения ДРХМ с радиоизотопными установками (^{60}Co) производительностью 700 тыс. м²/год составляет 3,2 года, а с радиационным контуром при ядерном реакторе производительностью 3 млн. м²/год — 1,1 года.

5.3.9.2. Стеклопластики

Стеклопластики, как композиционные материалы, представляют собой систему на основе стеклоткани или стекловолокон, в которой роль полимерного связующего выполняют трехмерно полимеризованные непердельные олигоэфир с виниловыми мономерами.

Преимуществом радиационного процесса является то, что он не требует нагрева, его можно проводить при низких температурах. Отверждение проходит более равномерно во времени и по объему. Это расширяет температурную область проведения процесса, причем с более высокой скоростью и без опасности теплового взрыва. Энергетические затраты, необходимые для радиационного отверждения, в 3—4 раза ниже, чем для термохимического. Высокоинтенсивное воздействие излучения при отверждении дает возможность более полно и на новом

качественном уровне (густосетчатое сшивание, образование химических связей связующего с компонентами армирования) осуществить структурирование полимера и улучшить свойства композиционного материала.

Изделия из стеклопластика могут иметь вид листового материала, свертываемого в рулон, или труб, а также приближающихся к ним по форме цилиндрических оболочек.

Для изготовления рулонированного стеклопластика применяют листовую стеклоткань, а радиационную обработку осуществляют на ускорителе электронов при поглощенных дозах 100—400 кГр. Производительность установки с ускорителем «Электрон» $5 \cdot 10^5$ м²/год рулонированного стеклопластика при трехсменной работе. Это в 2—2,5 раза выше производительности установки термохимического отверждения.

При изготовлении так называемых намоточных изделий оболочечного типа нить стекловолокна после размотки проходит через ванну с мономер-олигомерной смесью, пропитывается ею и далее отверждается под пучком электронов на вращающейся заготовке, придающей образуемому изделию необходимую форму. Небольшие толщины отверждаемого слоя (до 1 мм) делают целесообразным применение ускорителей электронов, благодаря чему существенно повышается производительность. В случае изделий, получающихся методом мокрой поперечной намотки, применяют послойное отверждение и тем самым достигают значительных толщин. Регулируя параметры пучка электронов, можно создавать изделия с нужными свойствами по толщине: например, верхний слой с большой теплостойкостью, а нижний — с большой эластичностью.

Для полноты отверждения и устранения липкости процесс ведут в инертной среде или в иных условиях, описанных для отверждения покрытий (см. раздел 5.3.8).

Свойства радиационно-модифицированных стеклопластиков определяются не только свойствами связующего и наполнителя (стеклоткань, стекловолокно), но и специфическими явлениями на границе раздела фаз. Так, полученный по радиационной технологии стеклопластик, характеризуется повышенной ударной вязкостью (на 70% превосходящей этот параметр для термохимически отвержденного стеклопластика), высокой химической стойкостью. Приведенные ниже данные показывают, что по ряду свойств полиэфирные стеклопластики, полученные радиационным методом отверждения (II) превосходят термохимически отвержденные (I):

	I	II
Прочность при сжатии, МПа	168—284	228—344
Твердость, МПа	88—137	137—147
Теплостойкость по Вика, °С	136—186	165—254
Температура деструкции, °С	310—367	305—366

Рулонированный стеклопластик обладает светопрозрачностью, поэтому может быть использован, например, в сельском хозяйстве для покрытия теплиц, хотя область использования изделий из стеклопластика значительно шире.

5.3.9.3. Бетонполимер и другие строительные материалы

В традиционной технологии известен бетон на основе полимерного связующего, так называемый полимербетон. Его получают смешением ингредиентов бетона (щебня, речного песка, молотого кварца) с мономером и отвердителем; отверждение, обычно поликонденсационного типа, проходит в формируемом изделии.

Радиационной модификации в присутствии мономеров могут быть подвергнуты различные минеральные субстраты: керамика, кирпич, силикаты, известняк, гранит, туф и т. п. Модификацией бетона получают радиационный бетонполимер (РБП). В качестве мономеров для этой цели применяют чаще всего метилметакрилат, а также стирол, смесь стирола с акрилонитрилом и другие мономеры; инициирование осуществляют с помощью γ -излучения ^{60}Co или радиационных контуров. Так как бетон плохо пропускает радиацию (именно бетонная защита служит для предохранения от действия излучения различных РХУ), бетонполимер производят в виде кирпичей, блоков, труб, т. е. изделий определенных толщин (оптимально 10 см), когда обеспечивается проникновение γ -излучения. Поглощенная доза составляет 30—45 кГр, мощность поглощенной дозы 0,7—6 кГр/ч.

Радиационную обработку бетонполимерных изделий в зависимости от их формы можно проводить на облучателях двух типов: для плоских изделий оптимален плоскостной источник с большим числом плоскостей, а для труб — линейный источник с центральным расположением в трубе.

Масса полимера (связующего) по сравнению с массой бетона невелика (до 7%), но этого вполне достаточно для заполнения пустот высушенного бетона или покрытия поверхности. Оптимальная пропитка мономером достигается в режиме 1 ч откачивания и 1 ч выдержки в мономере при давлении 35 кПа. Для хорошего заполнения мономером бетонное изделие должно быть высушено (остаточная влажность не более 0,1%). Общая принципиальная схема получения РБП аналогична рассмотренной выше для ДРХМ (см. рис. 5.17). Кроме полимеризации мономера в массе бетона возможно также протекание прививки мономера на минеральный субстрат.

РБП по ряду свойств превосходит обычный бетон:

	Бетон	РБП
Предел прочности, МПа		
при сжатии	30—50	100—200
при растяжении	2—3	10—14
при изгибе	5—6	20—30
Модуль упругости при сжатии $E \cdot 10^{-4}$, МПа	2,5—3,5	4,5—5,0
Прочность сцепления с арматурой, МПа	1—2	10—18
Водопоглощение, %	14,1	0
Водопроницаемость образца при 0,3 МПа за 1 ч, г	173	0
Морозостойкость (потеря массы) при циклическом замерзании — оттаивании, %		
за 500 циклов	20	6
за 5000 циклов	Разрушение	8,5
Предел прочности при сжатии*, МПа, после воздействия при 60 °С в течение 24 ч следующих реагентов:		
20%-й HCl		106
20%-й NaOH		136
20%-й HNO ₃		145
20%-ный H ₃ PO ₄		150
20%-й H ₂ SO ₄		154
Набухание за 500 сут пребывания образцов в растворе Na ₂ SO ₄ , %	0,51	0,035

* Для образца до испытания 157 МПа.

РБП — хороший материал для строительства. В отличие от обычного бетона он не имеет пор и поэтому характеризуется практически полным отсутствием водопоглощения. Он очень устойчив к чередующимся циклам замерзания — оттаивание. По прочностным показателям РБП в 3—5 раз превосходит обычный бетон и на 12—38% полимербетон. Заметим, что предел прочности пропорционален количеству введенного мономера, т. е. образовавшегося полимера.

Принцип радиационного модифицирования может быть применен к железобетону. В этом случае его прочностные характеристики по сравнению с обычным железобетоном возрастают в 3—5 раз, а адгезия стали к бетону в 3 раза.

РБП может найти успешное применение там, где обычные бетоны не удовлетворяют предъявляемым требованиям и где лучше всего проявляются следующие особые свойства РБП: повышенная прочность, позволяющая уменьшить размеры изделий или исключить применение железобетона; высокая водостойкость и низкая водопроницаемость; высокая коррозионная стойкость; стойкость в переменных температурных условиях и в условиях периодического замерзания — оттаивания. Так, РБП в первую очередь следует применять в гидростроительстве для изготовления несущих и ограждающих конструкций малой толщины, напорных и дренажных труб различного диаметра, плит

Таблица 5.5

Сравнительная стоимость напорных труб из РБП и других материалов (1982 г.)

Внутренний диаметр трубы, м	Толщина стенки трубы, м		Стоимость труб, руб/м				
	железобетонных	из РБП	из ПЭНД (1,5 МПа)	железобетонных (1,5 МПа)	чугунных типа ЛА (2,0 МПа)	из РБП	
						ОПУ* с ⁶⁰ Со	ПУ** с РК
0,3	0,04	0,03	61	25	11,3	19,7	12,7
0,4	0,045	0,04	115	28	16,9	25,5	14,0
0,5	0,05	0,04	175	33	23,7	32,5	16,8
0,6	0,055	0,055	250	35,9	31,0	45,0	23,6

* ОПУ с ⁶⁰Со — опытно-промышленная радиоизотопная установка с источником ⁶⁰Со.

** ПУ с РК — промышленная установка с радиационным контуром при ядерном реакторе.

для дорожных покрытий, тротуаров, облицовки каналов и быстротоков гидротехнических сооружений, настилов, труб, площадок и стоков для агрессивных сред в химических производствах, конструкций мостов и туннелей, морских и прибрежных сооружений в климатических условиях Севера и т. п. РБП применяют также для защиты от коррозии электротехнических конструкций в опреснителях морской воды, где необходим материал со стекловидной поверхностью, стойкий при повышенных температурах (до 143°C) к солевым растворам; при возведении ядерных реакторов. РБП выдерживает кратковременное интенсивное нагревание, при продолжительном нагревании из бетонной массы начинает выделяться расплав полимера и происходит его термодеструкция.

Стоимость РБП примерно вдвое выше стоимости бетона, однако это компенсируется превосходством в свойствах. При организации производств большой мощности стоимость РБП может быть снижена (табл. 5.5).

Применение РБП позволяет на 20—30% уменьшить расход цемента и металла на армирование, снизить массу строительных конструкций. Существенно повышается срок службы изделий — в 2 раза по сравнению с железобетоном и составляет для труб не менее 20 лет.

Из других неорганических материалов радиационно-химической модификации могут подвергаться также песчаник, мергель, известняк, гранит, пирит, отходы алюминиевых производств и т. п. Для пропитки используют акрилаты, метакрилаты, непредельные полиэфиры или их смеси с мономерами — стиролом, метилметакрилатом и др. Преимущества радиационного отверждения перед «вещественным» — в пожаробезопасности и в отсутствии необходимости нагревания, что при обыч-

ном методе ведет к испарению мономеров с поверхности. γ -Излучение используют для получения блоков, толщиной до 2,5 см; поглощенные дозы 10—20 кГр. Радиационно модифицированные материалы характеризуются улучшенными свойствами, отсутствием адсорбционной способности, повышенной коррозионной и термической стойкостью; их можно подвергать механической обработке. Применяют такие материалы в строительстве как отделочный и подкладочный материал.

При пропитке глиноземов неперелеченными полиэфирами в смеси с мономерами (винилацетат, метилметакрилат, стирол, метилакрилат) получают композиционные материалы, выступающие как заменители керамических. При радиационной обработке происходит прививка полимерных цепей к кремнию с образованием связей $C-Si-C$. Эти материалы отличаются прочностью, теплостойкостью до 200 °C, высокой водостойкостью, стойкостью к кислотам (30%-й HCl и 85—90%-й H₂SO₄ при температурах ниже 40 °C) и атмосферостойкостью (после двухлетних испытаний).

В Японии разработан метод получения радиационно-модифицированного материала на основе кораллов, которые пропитывают метилметакрилатом (возможно, с добавкой красителя) и облучают на гамма-установках до полной полимеризации мономера при поглощенной дозе 30 кГр. Образцы полируют и применяют для декоративной отделки стен, получения изразцов, ремесленных поделок и других целей.

Очень распространенный строительный материал туф после пропитки мономерами (винилацетатом или метилметакрилатом) и обработки γ -излучением приобретает превосходный мрамороподобный внешний вид, большую водостойкость. Проводят обработку туфа как объемную γ -излучением, так и поверхностную — на ускорителях электронов. Разные сорта туфа дают различные декоративные облицовочные или строительные туфополимерные материалы, различающиеся по цвету и текстуре. Туфополимер обладает высокими прочностными и эксплуатационными характеристиками. Ниже приведены некоторые показатели для исходного туфа Бюроканского месторождения (I) и туфополимера (II):

	I	II
Прочность, МПа		
при сжатии	15	150—175
при изгибе	28	23—25
Водопоглощение, %	11,2	0,6

Твердость туфополимеров сопоставима с твердостью гранита и других полируемых каменных материалов. Туфополимеры обладают высокой морозо- и атмосферостойкостью, низкой теплопроводностью, стойкостью к агрессивным средам и истиранию. Отходы туфа могут быть использованы для изготовле-

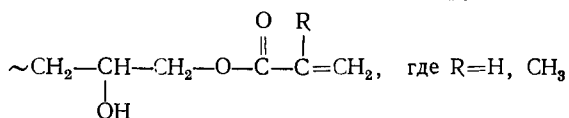
ния прессованных изделий и конструкций различного назначения.

Стоимость плит толщиной 10—15 мм из туфополимера 10—12 руб/м², тогда как гранитных плит толщиной 20 мм 16—29 руб/м², а мраморных 28—58 руб/м². Туфополимер предложено применять для облицовки цоколей зданий, оформления вестибюлей и станций метро, при строительстве различных гидротехнических сооружений, крыш, перекрытий, в качестве настила полов в зданиях общественного и производственного назначения и т. п.

5.3.9.4. Компаунды

Полимерные компаунды представляют собой композиции из олигомеров, мономеров, наполнителей и вспомогательных добавок (пластификаторы, адгезионные добавки и т. д.). Компаунды представляют собой высоковязкие составы, отверждение происходит в изделии. Радиационный метод отверждения пригоден для компаундов с полимеризационными олигомерами и мономерами, способными образовывать трехмерные структуры под действием ионизирующих излучений.

Для заливочных, пропиточных и покровных (в том числе тиксотропных) компаундов широко применяют эпоксидные смолы, которые в отвержденном состоянии обеспечивают хороший комплекс физико-механических и электрических свойств в сочетании с высокой водостойкостью. Однако эпоксидные смолы отличаются радиационной стойкостью, поэтому для использования в радиационно-отверждаемых компаундах предложены новые эпоксидные олигомеры (НЭО), которые получают при реакции эпоксидных смол с акриловой или метакриловой кислотой. Таким образом, НЭО имеют концевые группы



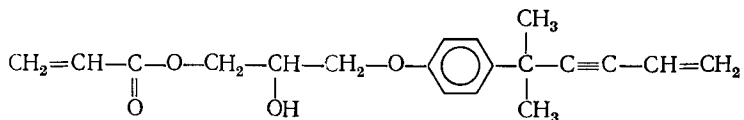
и представляют собой производные β-гидроксиэтилакрилата, весьма чувствительные к действию ионизирующих излучений; вторичная гидроксильная группа обеспечивает высокие адгезионные и прочностные свойства, типичные для отвержденных эпоксидных смол. Акриловые или метакриловые группы НЭО легко вступают в реакции трехмерной сополимеризации с виниловыми мономерами (акрилатами и метакрилатами, стиролом и др.) при радиационном отверждении. Вводимый мономер должен быть не очень летучим, хорошо растворять олигомер, снижать вязкость системы, а также обладать реакционной способностью к сополимеризации на уровне олигомера. Из олигомеров кроме НЭО находят применение непердельные полиэффи-

ры, силоксаны с радиационно-чувствительными группами (винильными заместителями). Компаунды на основе кремнийорганических олигомеров обладают хорошими диэлектрическими свойствами, но плохой адгезией и малой прочностью.

В качестве наполнителей применяют природные силикаты и оксиды металлов. Среди наполнителей покровных компаундов особое значение имеет аэросил, который обеспечивает тиксотропные свойства компаунда, что очень важно при нанесении его толстым слоем на наклонные или даже вертикальные поверхности. Добавки гликолей (например, диэтиленгликоля) также способствуют тиксотропии, однако снижают диэлектрические показатели компаундов.

В число вспомогательных агентов не должны входить вещества со структурными элементами, обеспечивающими внешнюю радиационную защиту, чтобы их введение не приводило к повышению необходимой поглощенной дозы. Вспомогательные добавки могут быть инертны в радиационно-химическом отношении (например, гликоли — полипропиленгликоль, диэтиленгликоль) или содержать радиационно-чувствительные группы, способствующие вовлечению их (допустим, в присутствии виниловых мономеров) в полимеризационный процесс (например, маленный ангидрид — адгезионная добавка).

Основные свойства радиационных компаундов (механические, диэлектрические, теплостойкость, водостойкость) сохраняются на уровне соответствующих показателей эпоксидных компаундов термохимического или холодного отверждения. Однако в некоторых случаях можно добиться и улучшения отдельных свойств. Так, используя акрилированный глицидиловый эфир винил-*n*-гидроксикумилацетилена



можно повысить адгезионные свойства компаундов к полипропилену.

Радиационное отверждение компаундов осуществляют γ -излучением или, при толщине изделий 1—2 мм, ускоренными электронами. В последнем случае достигается высокая производительность, а процесс легко оформляется как непрерывный.

Процесс отверждения компаундов требует невысоких поглощенных доз (не выше 100 кГр, обычно 30—50 кГр), протекает не только в инертной среде, но и на воздухе. При отверждении на воздухе поверхность компаунда приобретает липкость, которая, однако, легко устраняется последующей обработкой УФ-излучением. Ниже представлены свойства тиксотропных компаундов радиационного отверждения РК-1 на основе акрилирован-

ной эпоксидной смолы ЭД-20 (ЭАС-20А) и термохимического отверждения ЭК-93:

	РК-1	ЭК-93
Время сохранения тиксотропных свойств	Более 6 мес	2,5 ч
Удельное объемное сопротивление, Ом·м		
при 20 °С	10 ¹²	10 ¹²
при 125 °С	10 ⁹	10 ⁷
после выдержки в течение 56 сут при 40 °С и 98%-й относительной влажности	10 ⁸	5×10 ⁷
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ³ Гц		
при 20 °С	0,02	0,07
при 125 °С	0,1	0,20
после выдержки в течение 56 сут при 40 °С и 98%-й относительной влажности	0,2	0,15
Адгезия к стальной проволоке, МПа	15,0	15,0
Внутреннее напряжение по Санжаровскому, МПа	8,6	10,0
Прочность при растяжении, МПа	33,0	39,0

Скорость радиационного отверждения в сотни раз выше скорости термохимического отверждения. Время радиационного отверждения компаунда под пучком электронов составляет секунды, тогда как продолжительность термохимического отверждения десятки часов. Такое колоссальное ускорение отверждения позволяет автоматизировать процесс, что обеспечивает значительное повышение производительности и снижение трудоемкости.

Жизнеспособность компаунда, которая оценивается по потере технологических свойств, для традиционных эпоксидных компаундов холодного отверждения с аминными отвердителями составляет от 30 мин до 4 ч. Для таких же компаундов термootверждения с ангидридными отвердителями она достигает 12 ч. Жизнеспособность компаунда РК-1 ограничивается лишь наступлением старения связующего, т. е. весьма продолжительна.

Компаунд РК-1 предназначен для влагозащиты электрической изоляции и повышения механической прочности пленочных, оксиднополупроводниковых конденсаторов и других изделий. Наибольшую эффективность дает использование компаунда РК-1 при герметизации малогабаритных изделий, например радиодеталей, поэтому в первую очередь его внедряют в электронной промышленности.

5.3.9.5. Порошковые полимерные композиции для покрытий

Перспективное направление современной технологии покрытий — использование порошковых полимерных композиций. Находят они также применение и для компаундов. Использование радиационной технологии позволяет отверждать их при

более низкой, чем обычно, температуре и избежать повреждения изделий в результате перегрева. Применяется радиационная технология для придания порошковым композициям и получаемым на их основе полимерным покрытиям специфических свойств.

Рецептуры порошковых композиций включают радиационно легко полимеризующиеся мономеры, такие, как акрилаты (метилакрилат, метилметакрилат, децилакрилат, глицидилакрилат и др.) стирол (а также α -метилстирол, α -хлорстирол), винилацетат, акрилонитрил, акриламид и др., ди- или полифункциональные олигомеры, обеспечивающие образование трехмерной сетки, а также пигменты, пластификаторы, агенты передачи цепи. Молекулы олигомеров должны содержать группы, способствующие повышению адгезии покрытия к подложке, например гидроксильные группы.

Покрытия из таких композиций обрабатывают на ускорителе электронов (25—300 кэВ) в инертной атмосфере (азот) поглощенной дозой 800 кГр за несколько проходов. Покрытия характеризуются высокими химическими и физическими свойствами, хорошей адгезией к алюминию.

Порошковая композиция может быть составлена и на основе полимера, например фторированного этиленпропиленового сополимера (гексафторпропилен + тетрафторэтилен). Для придания адгезии покрытию, сформированному из такой композиции, полимер подвергают обработке γ -излучением на воздухе при поглощенной дозе 20—40 кГр (см. раздел 3.5.1).

5.3.10. Производство полимерных носителей биомедицинского назначения

Радиационным сшиванием полимеров или модификацией их прививкой могут быть получены полимерные носители, или матрицы, для иммобилизации (фиксации или уменьшения подвижности) различных лекарств, ферментов и т. п. Благодаря этому достигается так называемое пролонгирующее действие лекарственных препаратов за счет уменьшения скорости выделения их из матрицы, степень сшивания которой можно регулировать.

Различают два основных направления применения ионизирующих излучений к полимерным системам для иммобилизации: 1) физический метод получения биоконпозитов (метод адгезии и ловушек) (рис. 5.18, а); 2) химическое связывание биоконпонентов с нерастворимыми полимерными носителями (рис. 5.18, б).

Достоинства первого направления: высокий выход активного препарата, простота и легкость операций, общая применимость к различным биоконпонентам, возможность широкого варьирования носителей. Достоинства второго направления: надежная фиксация биоконпонентов за счет их химического

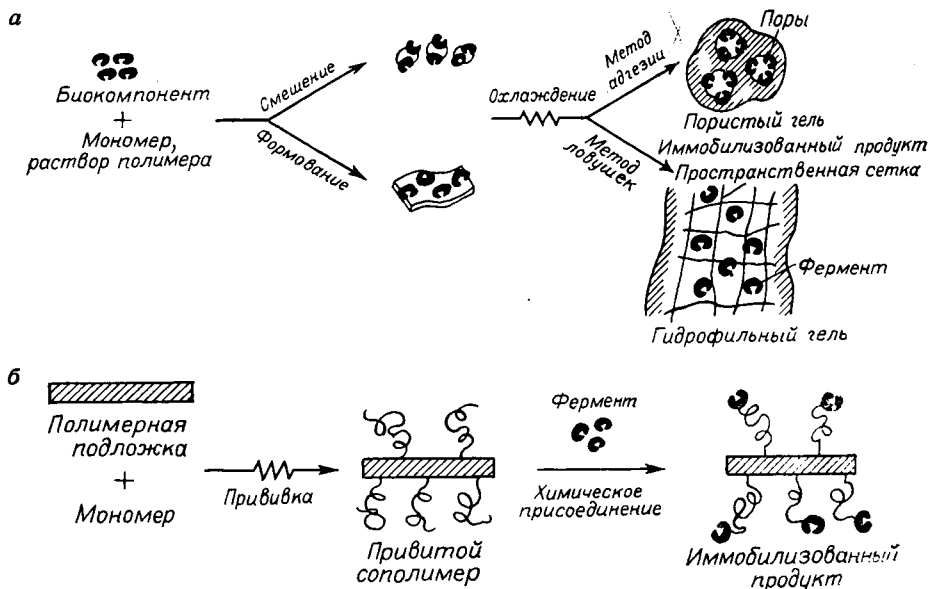
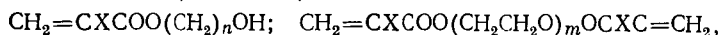


Рис. 5.18. Использование ионизирующих излучений для иммобилизации лекарств, ферментов и т. п. физическим (а) и химическим (б) методами (по данным И. Казцу)

связывания, поверхностная активность, определяемая природой поверхностного слоя. К недостаткам второго направления можно отнести низкий выход активного препарата, селективность к условиям реакции и материалу подложки, а также неприменимость к живым телам и химически инертным веществам.

Оба направления используются для получения биокомпози- тов, когда полимерной основой носителей служат привитые сополимеры. Биокомпози́ты на физической основе впервые получены в Венгрии в 1970 г. путем иммобилизации трипсина при радиационной полимеризации акриламида. В Японии полимерные носители получают низкотемпературной радиационной полимеризацией виниловых мономеров либо их смесей с природными полимерами (коллаген, альбумин) и некоторыми мономерами или олигомерами поликонденсационного типа, например с алкоксисиланами, в переохлажденном состоянии. Ниже приведены мономеры для носителей, применяемых при получении биокомпози́тов на основе адгезии.

Стеклообразующие (при низких температурах в переохлажденном состоянии) *мономеры*:



где X=H; CH₃.

Нестеклообразующие мономеры: стирол, метилметакрилат, винилацетат, акриламид, винилпирролидон.

Ниже перечислены биокomпоненты для полимерных носителей, применяемые при получении биокomпозитов по методу адгезии:

Низкомолекулярные биокomпоненты: антибиотики, гормоны, феромоны, витамины, иммунологические вещества.

Высокомолекулярные биокomпоненты: ферменты, гемоглобин, глобулин, хлорофилл, полипептиды, нуклеиновые кислоты.

Живые тела: клетки микроорганизмов, клетки тканей, оргanelлы, вирусы.

Сшиванием гидрофильных полимеров (поливинилового спирта, полиэтиленоксида, полиакриламида, поливинилпирролидона, поли-2-гидроксиэтилметакрилата, метилцеллюлозы и т. п.) получают гидрогель, который способен набухать (но не растворяться) в воде и задерживать более 20% воды в своем объеме. Такой гидрогель представляет собой биомедицинский материал с хорошей биосовместимостью и водопроницаемостью. Разработаны различные варианты иммобилизации в таких гелях физиологически активных веществ, солевых растворов и пр.

Второе направление в получении биокomпозитов связано с использованием прививочной полимеризации. Радиационной прививкой аллиловых мономеров с функциональными группами, например аллиламина, на различные подложки получены привитые гидрогели, совместимые с кровью и пригодные для иммобилизации физиологически активных веществ. Аналогичные полимерные носители получают прививкой гидрофильных мономеров, например 2-гидроксиэтилметакрилата, на подложку из полиуретана. Образуется гидрофильный полимер с высокой механической прочностью, с которым далее химически связываются биокomпоненты.

Биокomпозиты находят применение в биотехнологии, сельском хозяйстве, медицине, фармакологии, генной инженерии. Биокomпозиты с ферментами, протеинами, клетками микроорганизмов можно использовать в качестве биомассы (или добавок к ней) для конверсионных энергетических биореакторов, биореакторов-фиксаторов атмосферного азота, искусственного фотосинтеза. Пролонгирующий эффект действия биокomпозитов с лекарственными препаратами создает возможность их применения, например, для хемотерапии путем имплантации. Биокomпозиты с клетками живых тканей перспективны в медицине для создания искусственных органов, а с генетическим биоматериалом — в генетической биотехнологии.

5.3.11. Деструкция полимеров

Радиационная деструкция синтетических полимеров — это способ утилизации отслуживших свой срок полимерных изделий и отходов полимеров. Радиационная деструкция целлюлозы, ценного сырьевого источника, — перспективное направление получения кормовых продуктов.

5.3.11.1. Полиизобутилен

Из отходов полиизобутилена (точнее бутилкаучука — сополимер 98% изобутилена и 2% изопрена) путем радиационной обработки можно получать продукт для нанесения липкого слоя на подложки клейких лент. Из отработанных изделий на основе бутилкаучука радиационным методом получают резину-регенерат, качество которого выше, чем получаемого традиционными методами (водонейтральным и термомеханическим). Варьированием поглощенной дозы (50—100 кГр) можно легко регулировать пластоэластические свойства регенерата, который используется в производстве шин для улучшения динамических свойств диафрагменных резин. Регенерат, получаемый при поглощенных дозах 300—500 кГр, пригоден для изготовления высококачественных гидроизоляционных мастик, покрытия из которых отличаются повышенной атмосферостойкостью и стойкостью к агрессивным средам.

5.3.11.2. Политетрафторэтилен

Разработан процесс радиационной деструкции политетрафторэтилена (ПТФЭ). Под действием ускоренных электронов из ПТФЭ образуются перфторуглеродороды $C_2—C_{14}$ — перфторалканы и перфторалкены с различным положением двойной связи.

При поглощенной дозе более 100 кГр ПТФЭ легко деструктирует, особенно на воздухе, в высокодисперсный порошокобразный политетрафторэтиленовый воск, который не только сохраняет такие свойства исходного полимера, как термостойкость, коррозионностойкость и низкий коэффициент трения, но и приобретает совместимость с углеводородными маслами. Образующиеся при радиационной обработке ПТФЭ на воздухе газообразные продукты содержат CO , CO_2 , C_2F_4 , C_3F_6 , C_4F_8 и др. Долгоживущие пероксирадикалы предупреждают пострадиационный эффект, вследствие которого происходило бы выделение вызывающих коррозию газов при использовании облученных материалов. Политетрафторэтиленовый воск применяется как загуститель при изготовлении специальной консистентной смазки, которая может быть использована в коррозионных средах при высоких температурах (до 250°C).

5.3.11.3. Целлюлоза

Особенно интересен путь радиационной переработки природного растительного сырья на основе целлюлозы. Получение кормов и кормовых добавок из продуктов деструкции целлюлозы имеет важное значение для решения Продовольственной программы.

Традиционные методы извлечения полисахаридов и отделения их от содержащегося в растительном материале лигнина включают различные варианты высокотемпературного (160—180°C) гидролиза целлюлозы в присутствии серной кислоты. Энергоемкость, большие трудовые затраты и все возрастающие экологические требования ограничивают развитие гидролизного производства. Применение ионизирующих излучений может коренным образом изменить технологию переработки растительного сырья, так как при этом существенно облегчается переход углеводного комплекса в растворимое состояние, упрощается его переработка, например, при ферментативном гидролизе. Радиационную обработку с целью радиоллиза растительного сырья следует рассматривать как необходимую предварительную операцию при получении углеводов, кормового белка, пищевых продуктов, пластмасс или технического спирта.

При действии γ -излучения или ускоренных электронов происходит деструкция целлюлозы растительного материала. В результате этого целлюлоза аморфизуется, становится более хрупкой (легко измельчается) и заметно повышается ее способность к растворению в водных средах. О влиянии γ -излучения на целлюлозу можно судить по следующим данным:

Поглощенная доза, кГр	0	5	10	32	170	500	1000
Степень полимеризации целлюлозы	911	575	425	269	90	43	12
Растворимость, %							
в воде	0	0	0,1	0,2	2,1	4,8	11,2
в 1%-м растворе NaOH	0,8	3,1	5,0	9,4	34	60	72

По мере радиационной обработки происходит деструкция макромолекул целлюлозы и содержание молекулярных фрагментов с малой степенью полимеризации постепенно возрастает. Наряду с деструкцией образуются новые соединения, содержащие свободные карбонильные и карбоксильные группы. Возрастает общая доля легкогидролизуемых полисахаридов и суммарное содержание летучих (муравьиная, уксусная) и нелетучих (глюкуроновая, глюконовая) органических кислот. В результате кислотного гидролиза облученного растительного сырья, по данным хроматографического анализа, образуются в основном такие же соединения, что и при термокаталитическом кислотном гидролизе необлученного растительного сырья.

Продукты радиационной деструкции целлюлозы используют в рационах сельскохозяйственных животных и птиц. Отходы древесины (опилки, солому) и торф подвергают обработке γ -излучением или ускоренными электронами; поглощенные дозы 50—1000 кГр. Наилучшие результаты получены при радиоллизе осины. (Древесина дуба радиолизируется чрезвычайно трудно, вероятно из-за наличия эффективных факторов внутренней защиты; необходимы поглощенные дозы до 20 МГр.)

При химической обработке 25% кристаллической целлюлозы не подвергается деструкции, тогда как радиационная деструкция протекает со 100%-й конверсией до растворимых в воде сахаров и других продуктов. В облученной древесине возрастает содержание кислот, которые обеспечивают консервацию кормов.

Разработан кормовой препарат радруп, представляющий собой радиационно-обработанные (поглощенная доза 50—1000 кГр) отходы древесины, солому или верховой торф малой степени разложения. Замена этим препаратом 5—10% комбикормов на основе ценных зерновых культур в рационе бройлеров способствовала увеличению их продуктивности, скорости роста и сохранности птицы, повышению качества куриного мяса. Препарат радруп добавляют также в корм коров и телят.

Препараты из обработанной γ -излучением древесины осины содержат обычные сахараиды, которые при скармливании жвачным животным не оказывают отрицательного влияния на их физиологическое состояние, поддерживают относительно высокий уровень сахара в крови, нормализуют минеральный обмен и щелочно-кислотное равновесие в организме. Переваримость и питательная кормовая ценность сухого вещества радиолизо-ванной древесины осины возрастает с поглощенной дозой:

Поглощенная доза, кГр	0	450	900	1800
Состав сухого вещества, %				
клетчатка	48,0	44,6	27,0	12,8
жир	0,8	1,1	1,2	0,6
протеин	0,8	0,8	0,8	0,7
безазотистые экстрактивные вещества	50,2	53,2	70,7	85,5
зола	0,2	0,3	0,3	0,4
Переваримость, %	34,4	44,0	51,9	63,5
Питательность				
овсяные кормовые единицы	0,11	0,30	0,50	0,97
энергетические кормовые единицы	0,51	0,65	0,77	0,94

Фармакотоксикологическая проверка показала, что кормовые препараты из радиационно-обработанных древесины и торфа при поглощенной дозе до 2700 кГр не содержат токсических примесей и канцерогенных соединений.

При использовании в рационе жвачных животных (коровы, овцы) обработанных ускоренными электронами соломы озимой ржи (поглощенная доза 150 кГр) и соломенно-концентратных гранул (поглощенная доза 70 кГр) среднесуточный прирост живой массы молодняка возрос на 11%, при этом затраты корма снизились на 17%. Облученный корм из растительного сырья противостоит гниению и может храниться как резервный 2—3 года в затаренных мешках без каких-либо изменений.

Производительность радиационной обработки растительно-го сырья на установках с ускорителем электронов Аврора-5

(0,7 МэВ, 50 кВт) составляет 1—2 тыс. т в год. Эффективное производство может быть организовано при использовании радиационного контура.

Радиационно-обработанное растительное сырье может быть использовано для получения обычных пищевых, кормовых и технических продуктов по традиционной технологии гидролизной или ферментативной переработки. Так, радиационно-обработанные отходы биомассы на основе рисовой соломы, древесных опилок, выжатого сахарного тростника, отходов бумагоделательного производства после гидролиза до сахаров и последующего их ферментативного сбраживания дают этиловый спирт. Для стадии получения этилового спирта можно использовать биоконпозиты с иммобилизованными ферментами, синтезированные низкотемпературной радиационной полимеризацией (см. раздел 5.3.10).

5.3.12. Производство электроно- и рентгенорезистов

Общая схема литографического процесса в производстве применяемых в микроэлектронике интегральных схем, так называемой планарной технологии, представлена на рис. 5.19. На промежуточный слой, обычно из диоксида кремния, для обеспечения возможности его геометрически целенаправленной обработки (травление, напыление) наносят защитный слой в виде адгезионно закрепленной полимерной пленки. Такие пленки получили название *резистов* (копирных лаков). По завершении литографического процесса резисты удаляются из готового изделия, поэтому они играют промежуточную (временную) роль в технологии интегральных схем.

На полупроводниковой пластине нельзя изготовить элементы с субмикронными габаритами традиционными методами фотолитографии, т. е. обработкой в видимой и ближней УФ-области спектра (300—400 нм), из-за достижения дифракционного предела разрешения. Для этой цели пригодно электронное или рентгеновское излучение, позволяющее повысить уровень разрешения. Таким образом происходит переход от фотолитографии к электроно- и рентгенолито-

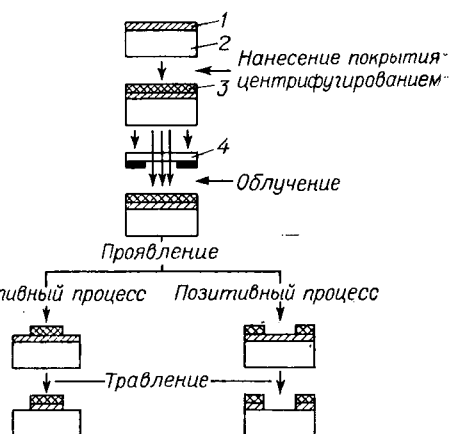


Рис. 5.19. Технологическая схема микролитографии в производстве интегральных схем:
1 — слой SiO₂; 2 — слой кремния; 3 — полимерная пленка; 4 — маска

а Электроны

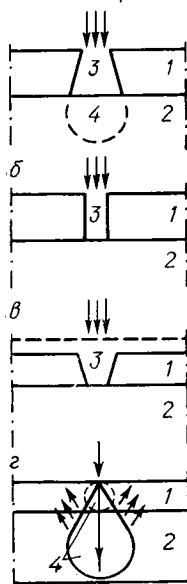


Рис. 5.20. Влияние рассеяния электронов и влажного проявления на форму профиля (по данным М. Хатзакиса):

а — доминирующее влияние рассеяния электронов при высокой поглощенной дозе, плотность заряда высокая; б — компенсация эффектов а и в, плотность заряда средняя; в — доминирующее влияние процесса проявления при низкой поглощенной дозе, плотность заряда низкая; г — влияние кинетической энергии электронов на объем рассеяния, в полимере энергия электронов низкая, в подложке — высокая; 1 — полимер; 2 — подложка; 3 — профиль; 4 — объем рассеяния

графии. Но при использовании излучений высоких энергий необходимо применять не фото-резисты, а электроно- или рентгенорезисты и, следовательно, специально синтезировать пригодные для этой цели полимеры.

При электронной литографии для создания рисунка на пластине применяют либо последовательную (сканирующую) электронолитографию, осуществляемую путем обычно программируемой с помощью ЭВМ последовательной экспозиции каждого элемента остросфокусированным пучком, либо проекционную электронолитографию, осуществляемую проекцией полного шаблона. В обоих случаях на поверхность

подложки методом центрифугирования из раствора полимера (лака) наносят пленку резиста толщиной от 0,3—0,6 до 1—3 мкм, подвергают ее воздействию (через маску или проекцией через шаблон) пучка ускоренных электронов с энергией 5—30 кэВ и полученное скрытое изображение проявляют влажным (обработка растворителем) или сухим (термический метод, бомбардировка ионами аргона, плазменная обработка) методом. В настоящее время обычно применяется влажное проявление, а сухой метод является перспективным. Рассеяние электронов пленкой резиста и подложкой, а также влажное проявление оказывают влияние на форму профиля (рис. 5.20). Размер и форма объема рассеяния зависят от кинетической энергии падающих электронов, т. е. от ускоряющего напряжения. При относительно высокой плотности заряда доминирует влияние формы профиля, при низкой плотности заряда — процесс проявления. Профиль строго прямоугольной формы образуется при одинаковом влиянии обоих факторов, т. е. при их компенсации.

Электронорезисты, как и фоторезисты, делятся на позитивные и негативные. Если при проявлении удаляются облученные участки резиста, т. е. полимер является радиационно-деструктурирующим, то имеют дело с *позитивным резистом*. Если же при проявлении удаляются необлученные участки резиста, то полимер является радиационно-сшивающимся, а *резист негативным*. У большинства позитивных резистов после проявления на необлученных участках сохраняется исходная

толщина. Толщина облученных участков (сшитой пленки) негативных резистов обычно составляет 80—95% исходной.

Термическое проявление основано на сублимации непрореагировавшего полимера или полимера, подвергшегося деструкции в процессе радиационной обработки. Например, в случае негативных электронорезистов на основе винилзамещенных полисилоксанов при нагревании в вакууме удаляются необлученные участки.

Плазменное проявление. Известно в трех вариантах.

В первом варианте проявление основано на значительном изменении свойств облученных участков. Так, при воздействии плазмы на резист из композиции полиметилвинилкетона с органическими бисазидами удаляются необлученные участки.

Во втором варианте проявление осуществляется за счет реакции постполимеризации. Пленка резиста после облучения выдерживается в парах мономера (например, кремнийорганического ненасыщенного соединения). При этом только в области облучения за счет генерированных радикалов происходит привитая полимеризация мономера. При плазменном проявлении, например в кислородной плазме, удаляются необлученные участки.

Третий вариант реализуется благодаря введению в резист добавок мономера (рис. 5.21). Сначала в массу стойкого к плазме негативного резиста вводится мономер (допирование), который при радиационной обработке, в данном случае рентгеновским излучением, встраивается в структуру в виде или гомополимера, или привитого сополимера к полимеру резиста. Непрореагировавший мономер удаляется далее термообработкой под вакуумом. Полимер в необлученной области удаляется при обработке кислородной плазмой, а на подложке остается маска из негативного резиста.

После проявления и дополнительной термообработки для придания резистам жесткости и повышенной стойкости проводят операцию травления промежуточного слоя (SiO_2) для удаления не покрытых резистом участков схемы, в результате чего обнажается поверхность кремния (см. рис. 5.19). Заключительная операция состоит в удалении остатков не нужного резиста.

Иногда применяют метод так называемой обратной, или «взрывной», литографии. В этом случае на исходной пластине сначала формируется контактная маска резиста, а сверху напыляется необходимый металл (или диэлектрик). Затем маска резиста удаляется в соответствующем растворителе вместе с осажденным на нее металлом. Металл, осажденный в пробельных участках маски резиста, остается в виде соответствующего рисунка на пластине.

5.3.12.1. Свойства резистов

Резисты характеризуются: адгезией, чувствительностью, контрастностью, разрешающей способностью, растворимостью, стойкостью к травлению, термостойкостью, микродефектностью, способностью к сухому проявлению, способностью к снятию, т. е. удалению с подложки после выполнения защитной функции в производстве интегральных схем.

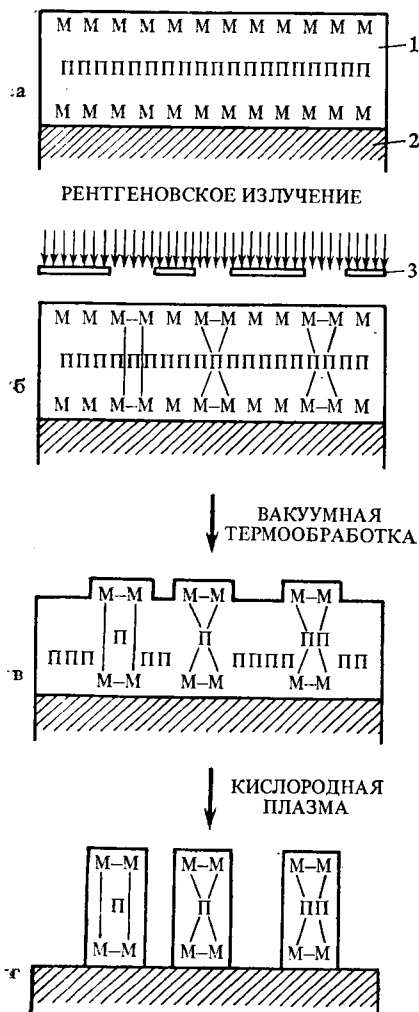


Рис. 5.21. Схема сухого проявления и травления резиста обработкой в кислородной плазме при рентгенолитографии (по данным Г. Тэйлора и Т. Вольфа):

а — необлученный резист; б — облученный резист; в — резист со связанным мономером; г — проявленный резист; 1 — полимер резиста, содержащий мономер; 2 — подложка; 3 — маска.

Резисты должны обладать хорошей адгезией к поверхности полупроводниковых материалов (SiO_2 , Si_3N_4 , некоторые металлы), поэтому для них пригодны полимеры с хорошими пленкообразующими свойствами.

Чувствительность резиста S характеризуется минимальной экспозиционной дозой электронного излучения для электронрезистов (или рентгеновского излучения для рентгенрезистов), необходимой для протекания радиационно-химических превращений на облученных участках.

Чувствительность связана с обычными для радиационной химии полимеров параметрами: D_r и $G_{\text{сш}}$ — для негативных резистов и G_d — для позитивных. Существенное значение имеет также молекулярная масса полимерной основы резиста. Так, в случае негативных резистов с ростом молекулярной массы снижается доза гелеобразования $D_r^{\text{экс}}$. Поэтому чувствительность прямо пропорциональна $G_{\text{сш}}$ и среднечисловой молекулярной массе $\bar{M}_w$:

$$D_r^{\text{экс}} = S / (G_{\text{сш}} \bar{M}_w).$$

Отсюда следует, что чувствительность резиста прямо пропорциональна его молекулярной массе, но повышать ее можно лишь до определенного предела, не допуская чрезмерного роста вязкости раствора полимера. Для позитивных резистов эта зависимость проявляется очень слабо.

В реальных полимерах одновременно протекают радиационно-химические реакции как сшивания, так и деструкции, поэтому в негативных резистах, основанных на преимущественно сшивающихся полимерах, $G_{\text{сш}}$ будет снижаться за счет G_d и общий радиационно-химический выход G будет равен:

$$G = G_{\text{сш}} - G_d.$$

Для позитивных резистов справедливо соотношение:

$$D_{\text{экс}} = \frac{S}{G_d} \frac{\overline{M}_n - \overline{M}'_n}{\overline{M}_n \overline{M}'_n},$$

где $\overline{M}_n$ и $\overline{M}'_n$ — среднечисленная молекулярная масса резиста до и после облучения.

Наряду с высокой чувствительностью резисты должны обладать также и стойкостью к действию плазмы (требования достаточно противоречивые). В настоящее время в разработках электроно- и рентгенорезистов прослеживаются два направления: 1) использование сополимеров на основе мономеров, один из которых определяет чувствительность резиста, а другой — стойкость к плазме; 2) использование полимеров, стойких к плазме благодаря их модификации (например, хлор-метилированный полистирол). Для электронорезистов из-за недостаточной термостойкости полимеров не удастся достигнуть чувствительности выше 10^{-8} Кл/см².

Контрастность резиста γ характеризуется крутизной кривой, отражающей зависимость нормализованной толщины резиста d_N от логарифма экспозиционной дозы $\lg D_{\text{экс}}$ (рис. 5.22).

Для позитивных резистов:

$$\gamma = [\lg (D^{0,0}_{\text{экс}})]^{-1},$$

где $D^{0,0}_{\text{экс}}$ — экспозиционная доза, при которой происходит полное разрушение полимерного слоя; $D^i_{\text{экс}}$ — экспозиционная доза, соответствующая максимальной крутизне кривой.

Для негативных резистов:

$$\gamma = [\lg D^n_{\text{экс}} / D_{\text{г.экс}}]^{-1},$$

где n — зависит от толщины резиста; для исходного резиста $n=1,0$. $D^{0,8}_{\text{экс}}$ означает дозу, требуемую для образования рельефа, толщина которого составляет 80% толщины исходного резиста; $D^{0,5}_{\text{экс}}$ — 50% толщины исходного резиста.

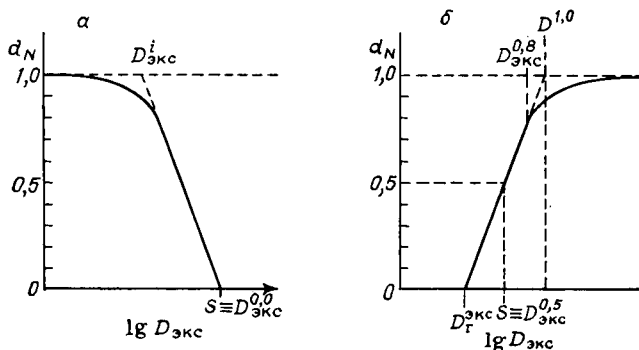


Рис. 5.22. Принципиальный ход характеристических кривых для позитивных (а) и негативных (б) электронных резистов (по данным В. Шнабеля и Х. Сотобашии):

d_N — нормализованная толщина резиста, $d_N = d_{\text{облуч}} / d_{\text{необлуч}}$

Чем выше контрастность резиста, тем меньше он реагирует на вторичное рассеяние, тем более резкими оказываются контуры структур и выше разрешающая способность.

Контрастность зависит от: 1) молекулярно-массового распределения полимера резиста, которое должно быть узким; 2) вторичных реакций, инициируемых излучением в массе резиста, для повышения контрастности следует подавлять протекание этих реакций, хотя они и способствуют повышению чувствительности резиста; 3) применяемого для проявления растворителя, селективность которого к облученному и необлученному полимерам должна быть оптимизирована.

Разрешающая способность резиста R определяется минимальной шириной линии, которая может быть проявлена в слое резиста данной толщины. Эта величина составляет обычно 0,01—2 мкм, т. е. для хороших резистов $R = 3000 \div 5000$ линий на 1 мм, или возможно воспроизведение линий шириной 0,2—0,3 мкм.

Снижение разрешающей способности негативных электронорезистов связано с набуханием сшитой пленки при проявлении, которое зависит от плотности сетки и применяемого растворителя.

Имеет место корреляция между разрешающей способностью электронорезистов и их чувствительностью: с повышением чувствительности падает разрешающая способность. Аналогичная корреляция отмечена также для чувствительности и плазмохимической стойкости резиста, необходимой для сухого проявления: чем выше чувствительность, тем ниже плазмохимическая стойкость. Можно препятствовать падению разрешающей способности с повышением чувствительности, используя для облучения ускоренные электроны с энергией до 100 кэВ; при этом усиливается действие вторичных электронов (см. рис. 5.20).

Растворимость резиста важна при нанесении его на подложку, а также на стадии проявления для обеспечения необходимой контрастности. Растворитель-проявитель не должен вызывать образования значительной по толщине зоны набухания.

Резист должен обладать *стойкостью к травлению*, что необходимо для точного перенесения на основу (кремний) профиля маски.

*Теплостойкость** резистов оценивается температурой стеклования T_g . При низкой T_g может происходить искажение рисунка в слое резиста при проявлении, травлении (особенно плазмохимическом) или металлизации. Обычно применяют полимеры с $T_g \geq 100^\circ\text{C}$.

Термообработка неизбежна на некоторых стадиях изготовления элементов интегральных схем. Она повышает адгезию

* Для этого показателя в литературе по резистам часто ошибочно используется термин «термостойкость».

резистов, улучшает их чувствительность и контрастность, а также некоторые технологические параметры, например стойкость к травлению.

К *микродефектности* электронрезистов предъявляются более высокие требования, чем в случае фоторезистов, так как они должны обеспечивать более высокую маскирующую способность при большей плотности элементов интегральных схем и меньшей толщине пленки. При толщине пленок электронрезистов 0,3—0,6 мкм микродефектность должна быть ниже $0,1 \text{ см}^{-2}$.

Способность к сухому проявлению необходима для резиста, если влажное проявление на литографической стадии заменяют сухим. При сухом удалении облученного резиста не происходит искажения структур, вызываемого набуханием и усадкой.

Способность к снятию обеспечивает легкое и полное удаление резиста после выполнения его основного назначения. Удаление позитивных резистов не вызывает трудностей, так как здесь нет сшитых продуктов и возможно простое растворение полимерной пленки обычно применяемыми растворителями. В случае негативных резистов полимер разрушают и удаляют действием травителей.

5.3.12.2. Позитивные электронрезисты

Позитивные электронрезисты — это в основном полимеры, макромолекулы которых содержат четвертичный углеродный атом, — полимеры и сополимеры метакрилатов и других производных метакриловой кислоты (метакрилонитрила, метакриламида, метакрилхлорида), α -хлоракрилатов, α -метилстирола, изобутилена, метилизопропенилкетона, а также полиолефинсульфоны $(-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, сополимеры винилиденхлорида, поликарбонат, производные целлюлозы (нитратцеллюлозы) (табл. 5.6).

В качестве позитивного электронрезиста в первую очередь был предложен полиметилметакрилат (ПММА) — легкодоступный полимер с отличными пленкообразующими свойствами, высокой растворимостью и хорошей стойкостью к химическому травлению. ПММА растворяется во многих органических растворителях практически без набухания, отчего его разрешающая способность превосходна. Его недостатки: малая чувствительность, низкая теплостойкость. Соплимеры метилметакрилата проявляют большую чувствительность и теплостойкость.

При использовании в качестве позитивных электронрезистов полисульфонов процесс жидкого проявления в растворителе может быть заменен простым нагреванием после облучения («проявление в паровой фазе»). Однако, при этом не удается удалить последние 10% пленки резиста, вероятно, вследствие структурных неоднородностей в полимере.

Характеристика позитивных электропресистов

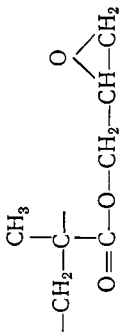
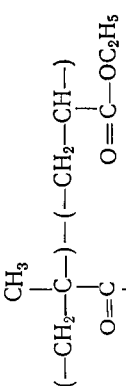
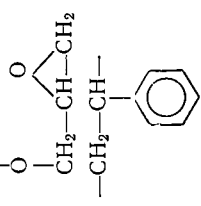
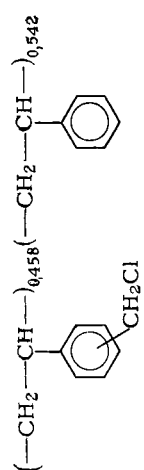
Таблица 5.6

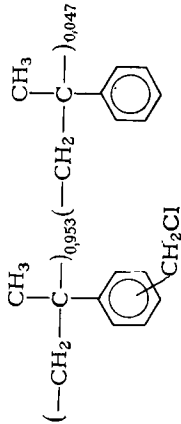
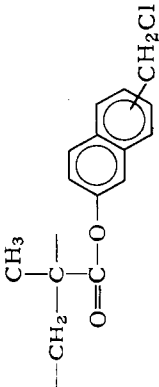
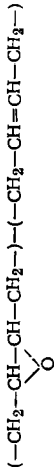
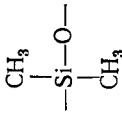
Полимер	Строение мономерного звена	Чувствительность, Кд/см ²	Ускоряющее напряжение, кВ	Сохранение толщин пленки после пров-ления, %	Разрешающая способ-ность, мкм	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$T_g, ^\circ\text{C}$	G_d
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	$5 \cdot 10^{-5}$	10	100	0,2—0,3	—	—	105	1,3
Полибутилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$	$5 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—	—	—	—
Сополимер метилметакрилата с изобутиленом (молярная доля 25%)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \text{---} (-\text{C}-\text{CH}_2-) \\ \qquad \quad \\ \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	15	80	1,25	116	6,1	47	—
Сополимер α -цианэтил-акрилата с α -амидо-этилакрилатом	$\begin{array}{c} \text{CN} \qquad \text{O}=\text{C}-\text{NH}_2 \\ \qquad \quad \\ (-\text{C}-\text{CH}_2-) \text{---} (-\text{C}-\text{CH}_2-) \\ \qquad \quad \\ \text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \qquad \text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	20	75	0,5	150	—	125	—
Полиметакрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	10	100	1,0	1330	2,6	117	3,3

Полиметилизопронилкетон	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$2 \cdot 10^{-6}$	5	80	0,8	—	—	—	—
Поли- α -хлорметил-акрилат	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	15	90	0,5	125	2,6	—	5,8
Полиметакриламид	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$2 \cdot 10^{-7}$	15	—	—	50	—	200	—
Поли(бутен-1-сульфон)	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-$	$8 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-6}$	5	100	0,8	1000	3	64*	12
Поликарбонат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	$5 \cdot 10^{-6}$	10	50	0,5	—	—	—	—
Нитрат целлюлозы	$-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_{3-x}(\text{ONO}_2)_x-\text{O}-$	$1,5 \cdot 10^{-6}$ $2,5 \cdot 10^{-6}$	25	50	0,5	—	—	—	—

* Температура разложения при «проявлении в паровой фазе».

Таблица 5.7

Полимер	Строение мономерного звена	Чувствительность, Кг/см ²	Ускоряющее напряжение, кВ	Сохранение голыны после пров-ления, %	Разрешающая способность, мкм	Контрастность	M _w · 10 ⁻³	M _w /M _n	T _c , °C
Полиглицидилметакрилат		4 · 10 ⁻⁷	15	50	0,5	2,0	125	1,32	—
Сополимер глицидилметакрилата и этилакрилата (2 : 1)		4 · 10 ⁻⁷ 1,9 · 10 ^{-8*}	10 —	50 —	1,0 —	1,0 0,7	160 —	3,0 3,7	34 —
Полистирол		1 · 10 ⁻⁵ 1,87 · 10 ^{-5*} 7,5 · 10 ⁻⁴	15 — 20	50 — 50	1,0 — —	— 1,9 2,9	1460 258 17	1,85 2,1 1,01	— — 89
Хлорметилрованный полистирол		1,5 · 10 ⁻⁵	20	50	0,2	2,2	14	1,03	98

Хлорметилро- ванный поли-α-ме- тилстирол		$3 \cdot 10^{-6}$	20	50	—	2,5	188	1,15	174
Хлорметилро- ванный полинаф- тилметакрилат		$4,5 \cdot 10^{-6}$	—	—	0,5	—	140	—	—
Эпоксидирован- ный полибутадиен		$5 \cdot 10^{-8}$	20	50	—	0,45	—	—	—
Полидиметил- силоксан		$7,4 \cdot 10^{-7}$	20	50	—	—	—	—	—

5.3.12.3. Негативные электронорезисты

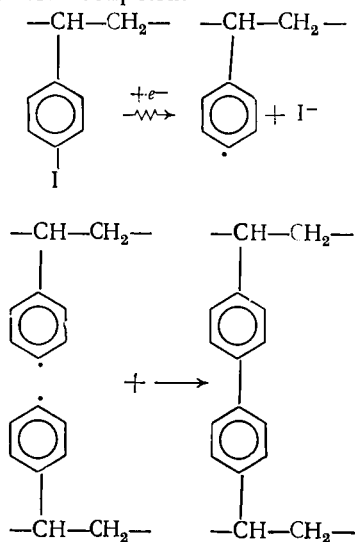
Чувствительность негативных электронорезистов — радиационно-сшивающихся полимеров с низкой дозой гелеобразования — выше, чем позитивных, поскольку для сшивания требуются обычно меньшие дозы, чем для деструкции.

Наиболее часто для негативных резистов применяются полимеры с эпоксидными группами, а также полимеры с тиепоксигруппами, полисилоксаны, галогенсодержащие полимеры, например хлорированный или бромированный полиэтилен (табл. 5.7).

Оптимальные литографические характеристики имеют блок-сополимеры бутадиена со стиролом, а также циклокаучуки. Добавки моно- и димальмидов даже при малом содержании повышают чувствительность резистов на эластомерной основе. Так, введение менее 1% (мол.) N-фенилмальмида к бутадиен-стирольному сополимеру повышает чувствительность резиста более чем на порядок.

Сополимеры глицидилметакрилата благодаря высокой чувствительности требуют пониженных экспозиционных доз, при которых деструкция еще не наступает, и поэтому могут служить негативными электронорезистами. Чувствительность полиглицидилметакрилата $5 \cdot 10^{-8}$ Кл/см², однако он имеет низкую разрешающую способность.

Низкую чувствительность полистирола — резиста с высокой стойкостью к сухому проявлению и травлению — можно повысить введением в него функциональных групп, например, путем иодирования или хлорметилирования. Сшивание иодированного или хлорметилированного полистирола протекает легче, чем у незамещенного полимера. Ниже показано сшивание иодированного полистирола:



Сшивание поли(*n*-хлорметилстирола) протекает за счет α -водорода главной цепи. Позитивный электронрезист поли- α -метилстирол при хлорметилировании превращается в негативный.

5.3.12.4. Рентгенорезисты

Литография с применением рентгеновских лучей рассматривается как наиболее перспективная. Ее достоинства в исключительно малом рассеянии излучения в массе резиста и подложки и незначительном эффекте дифракции, что позволяет корректно воспроизводить субмикронные размеры.

Для рентгенолитографии применяют мягкое рентгеновское излучение с длиной волны 0,1—5 нм, что соответствует энергии 12,4—0,248 кэВ; процесс взаимодействия излучения с полимерным резистом протекает путем фото-эффекта.

Из трудностей рентгенолитографии следует отметить длительность экспонирования (от 1 мин до 200 ч). Время экспонирования зависит от выбора источника излучения. Так, для точечных источников (мишень, бомбардируемая пучком электронов) время экспонирования 10—30 мин. Уменьшить время экспонирования (до нескольких минут, а иногда и 30 с в зависимости от чувствительности резиста) можно использованием мощного синхротронного излучения.

Поскольку нет принципиального различия во взаимодействии пучка электронов и рентгеновского излучения с полимерами в качестве рентгенорезистов предложены в первую очередь электронорезисты.

Из позитивных рентгенорезистов исследованы полиметилметакрилат и его фторпроизводные, сополимеры метилметакрилата, полиолефинсульфоны, полиальдегиды и др. Из негативных рентгенорезистов исследованы сополимеры глицидилметакрилата и простых виниловых эфиров, отличающиеся очень высокой контрастностью поливинилфторэацен и эпоксицирированный полибутадиен ($\gamma=0,7$). Ниже приведены значения чувствительности (мДж/см²) для некоторых рентгенорезистов:

Позитивные рентгенорезисты

Полиметилметакрилат	1000
Полибутенсульфон	94
Поли(2,2,3,4,4,4-гексафторбутилметакрилат)	53
Сополимер метилметакрилата с метакрилатом таллия (молярная доля 28%)	24
Сополимер гексилальдегида и изобутилальдегида	12,5

Негативные рентгенорезисты

Сополимер глицидилметакрилата с этилакрилатом	50
Эпоксицирированный полибутадиен	5
Сополимер диаллилмалеината и винилметилового эфира	2,4
Сополимер 2-хлорэтил- и винилизобутиловых эфиров	2

Поскольку обычные органические полимеры построены из легких атомов, они поглощают 5—10% рентгеновского излучения. Поэтому в состав рентгенорезистов целесообразно вводить элементы с высокой атомной массой и большим сечением поглощения рентгеновского излучения (Fe, Sn, TI).

5.3.13. Очистка производственных сточных вод

Радиационная обработка применяется для обеззараживания бытовых сточных вод, в основном для их дезинфекции. Можно использовать этот метод и для очистки промышленных сточных вод в сочетании с биологической очисткой, считавшейся до сих пор универсальной. Успешно применен этот метод на одном из заводов синтетического каучука, на котором в качестве эмульгатора для эмульсионной полимеризации используется некаль — диизобутилсульфонат натрия. Это очень стойкое соединение, не разрушаясь в природных условиях, кумулируется в подпочвенных водах. Для разрушения некаля применяют установку с ускорителем электронов, под пучком которого пропускают пенный слой.

Радиационно-полимеризационная очистка промышленных сточных вод рекомендована для полимерных производств. При использовании этого метода очистки остатки мономера, например винилацетата, полимеризуют в водной фазе с помощью радиационного инициирования, после чего продукты полимеризации отделяют отстаиванием, фильтрованием, центрифугированием. При этом нерастворимый полимерный осадок адсорбирует загрязняющие компоненты.

В Советском Союзе разработана схема полупромышленной установки для радиационной обработки сточных вод поливинилацетатного производства γ -излучением ^{60}Co . Исходная концентрация винилацетата 1,5 г/л. При мощности дозы 4,4 Гр/с и скорости потока через реактор 17 л/ч поглощенная доза составляет примерно 3,5 кГр. В этих условиях степень очистки сточных вод от мономера достигает 90—97%. Тем не менее, в сточных водах после такой очистки содержится 0,05—0,15 г/л винилацетата. Установка работает следующим образом. Слой сточных вод высотой 1 м движется по коридорам заглубленного в землю резервуара-реактора и обрабатывается γ -излучением радионуклидных источников ^{60}Co , спускаемых на тросах в трубы из нержавеющей стали, которые установлены в коридорах. Верхний слой воды толщиной 3 м служит биологической защитой от излучения. Выпадающий в осадок поливинилацетат может быть утилизирован. По экономической эффективности этот способ существенно превосходит применяемый в настоящее время способ термического сжигания.

В сточные воды, не содержащие полимеризующихся мономеров, можно добавлять небольшие количества легко радиацион-

но-полимеризующихся мономеров (например, метилметакрилата, акролеина). И в этом случае образующийся полимерный осадок адсорбирует присутствующие в воде загрязнения. Очищенная вода возвращается в производство, и таким образом создается замкнутый водооборотный цикл. Отделенные полимерные осадки могут быть утилизированы: их можно использовать в качестве наполнителей или добавок к мономерам, применяемым для пропитки древесины или бетона при производстве ДРХМ (см. раздел 5.3.9.1) или бетонполимеров (см. раздел 5.3.9.3).

Радиационно-полимеризационный метод с добавкой мономеров предложено применять для очистки сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. В сточные воды добавляется метилметакрилат (0,25—1%) при $pH=4\div 6$. Облучение осуществляется в атмосфере, не содержащей кислорода, мощность дозы 0,1—0,4 Гр/с, поглощенная доза 0,1—1 кГр дает очистку на 80—90%. Предложено добавлять также смеси мономеров, например, метилметакрилат и винилацетат в соотношении 0,8:0,2.

Из источников ионизирующих излучения находят применение как источники γ -излучения, так и ускорители электронов. Проникающая способность γ -излучения ^{60}Co и ^{137}Cs позволяет обрабатывать слои воды толщиной до 60 см, тогда как для ускоренных электронов с энергией 1 МэВ эта толщина не превышает 0,5 см. Однако использование ускорителей электронов экономически выгоднее.

5.3.14. Стерилизация полимерных изделий медицинского назначения

В медицине используются различные изделия из полимерных материалов на основе полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиакрилатов, целлюлозы. Из-за недостаточной термостойкости этих полимеров изделия из них, как правило, не подвергают термической стерилизации. Применение ионизирующих излучений — практически единственный путь уничтожения микроорганизмов и обеспечения стерильного состояния пластмассовых изделий. Для стерилизации используют главным образом радиоизотопные установки γ - ^{60}Co , поэтому изделия можно стерилизовать в упакованном виде.

Бактерицидный эффект достигается при поглощенной дозе 10—50 кГр. Стандартная стерилизующая доза для большинства стран, в том числе и в СССР, составляет 25 кГр, а для скандинавских стран 32—50 кГр. Необходимо учитывать, что при облучении изделий в адиабатических условиях происходит их разогрев: в полиэтиленовой упаковке на 5°C на 10 кГр в металлической — на 45—80°C на 10 кГр.

Стерилизации в основном подвергают системы для взятия и переливания крови, физиологических и других растворов, шприцы, чашки Петри, пипетки, трубки, шланги, кетгут, перевязочный материал (вату, марлю), иглы для инъекций, синтетические фармакологические препараты в пленочной упаковке и т. п. При непрерывном процессе стерилизации контейнеры с изделиями на конвейере доставляются в камеру с источниками γ -излучения ^{60}Co через бетонные лабиринты. Для усреднения поглощенной дозы и нивелирования неравномерности поля излучения контейнеры непрерывно вращаются.

Радиационную стерилизацию можно применять также в ветеринарии, в животноводстве — как эффективный способ дезинфекции шерсти, кожевенного сырья, причем в упакованном виде, в пищевой промышленности — картонные коробки для молока и т. п.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиационная химия полимеров — сравнительно молодая область химии, но она уже обрела определенные контуры и свою технологию. Однако при обращении с ней не должно быть крайностей: излишних опасений и неоправданного оптимизма.

С одной стороны, не следует бояться радиации. Не надо думать, что это нечто экзотическое или фатально опасное. Ознакомившись с научными основами радиационной химии, которые изложены в настоящем курсе, внимательные читатели смогут преодолеть «психологический барьер», если они ранее находились в его плену.

С другой стороны, не следует считать, что радиация — панацея от всех негативных проявлений в химии и технологии полимеров.

Радиационная химия полимеров и радиационно-химическая технология находятся на подъеме, и их многочисленные процессы выгодно отличаются как энергетически, так и экологически от традиционных термохимических процессов.

Радиационная химия полимеров, как и любая область науки, в своем становлении и эволюции проходит различные этапы, на которых происходит отбор определенных направлений для их реализации на практике. И вот тут возникают свои приоритеты, которым предстоит выдержать испытание временем. В первый период развития радиационной химии полимеров, вероятно, из-за большого разнообразия теоретического материала казалось, что наибольшее значение имеет радиационная полимеризация, однако в дальнейшем определился существенный перевес в сторону радиационного структурирования.

Прогресс в прикладной области тесно связан с разработкой источников ионизирующих излучений. Радиационно-химические установки с ускорителями электронов в настоящее время су-

щественно превалируют над установками с радиоизотопными источниками. Развитие ускорительной техники уже привело к появлению низкоэнергетичных ускорителей, особенно с линейным катодом, с высокой мощностью дозы пучка. На их основе успешно эксплуатируются высокопроизводительные линии для получения или облагораживания различных рулонированных материалов. На очереди, по-видимому, создание ускорителей для тормозного рентгеновского направленного излучения, обладающего значительно большей проникающей способностью, по сравнению с пучком электронов. Такие ускорители смогли бы конкурировать как технически, так и экономически с радиоизотопными установками γ -излучения. Таким образом, область использования ускорителей распространится и на блочные, толстенные и другие объекты.

Наряду с уже сложившимися и успешно развивающимися во многих странах радиационно-химическими процессами структурирования макромолекул, радиационно-химическая технология начинает применяться и в более сложных процессах и системах. Так, например, в настоящее время наблюдается переход к развитию радиационно-химической технологии в производстве полимерных мембран, разнообразных носителей информации, полупроводниковых катализаторов на полимерных подложках, биокomпозитов медицинского назначения и т. п.

Таким образом, радиационная химия полимеров отличается специфическими и достаточно разнообразными применениями, причем, несомненно, в будущем с развитием технологии появятся новые примеры.

Умение находить полезные решения и эффективно использовать применение радиации в любой отрасли и в любом конкретном деле, в том числе в химии и технологии полимеров и полимерных материалов, — это искусство, которым должны владеть сегодняшние и будущие специалисты века атомной энергии, полимеров, электроники, космоса и других выдающихся достижений современной цивилизации.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

К главе 1. Основные понятия, принципы, методы и инструментальное обеспечение радиационной химии полимеров

- 1.1. Какие области химической науки затрагиваются радиационной химией полимеров?
- 1.2. Какие процессы изучает радиационная химия полимеров?
- 1.3. Назовите виды ионизирующих излучений, используемых в радиационной химии полимеров. Каковы их источники?
- 1.4. Напишите искусственную ядерную реакцию образования радионуклида ^{60}Co .
- 1.5. Чем объясняется разнообразие источников ионизирующих излучений, используемых в радиационной химии полимеров?
- 1.6. Объясните, почему нейтронное или смешанное (нейтронное+гамма-) излучение не применяют в радиационной химии полимеров?
- 1.7. Какие типы ускорителей электронов используются в радиационной химии полимеров?
- 1.8. Какие параметры пучка ускоренных электронов (энергия, сила тока) ответственны за толщину объекта и продолжительность его обработки на ускорителе?
- 1.9. Укажите рабочие вещества, применяемые для радиационных контуров?
- 1.10. В каких единицах СИ измеряются: мощность поглощенной дозы, мощность экспозиционной дозы, поглощенная доза, экспозиционная доза, активность радионуклида в источнике излучения? Каковы для них внесистемные единицы?
- 1.11. Напишите реакцию превращения сульфата железа(II) под действием ионизирующих излучений, которую используют для дозиметрии. В какое уравнение для определения поглощенной дозы излучения входят параметры этой реакции?
- 1.12. На каком принципе основана пленочная дозиметрия и в каких пределах поглощенных доз используют пленки из: целлюлозы, триацетата целлюлозы, полиэтилена, полиэтилентерефталата?
- 1.13. Назовите физические методы дозиметрии.
- 1.14. Опишите эффекты, происходящие при взаимодействии ионизирующих излучений с веществом.
- 1.15. Что входит в понятия первичных и вторичных радиационно-химических процессов, обратимых и необратимых радиационных эффектов?
- 1.16. Чем обусловлены термические эффекты, наблюдаемые в объекте при его радиационной обработке?

- 1.17. Напишите уравнение, по которому оценивается радиационно-химический выход и в каких единицах он измеряется? Сравните его с квантовым выходом.

К главе 2. Радиационная полимеризация

- 2.1. Укажите основные преимущества радиационно-химического инициирования полимеризации.
- 2.2. Какие типы активных центров и в каких условиях генерируются в мономерах ионизирующим излучением?
- 2.3. Какой параметр в уравнении скорости радиационно-иницированной полимеризации заменяет концентрацию инициатора?
- 2.4. Какие параметры в уравнении радиационно-химического выхода полимеризации $G_{\text{п}} = 9,65 \cdot 10^6 Q / (qDm)$ определяются экспериментально? Чему равен энергетический эквивалент 1 Гр и в каких единицах он входит в это уравнение?
- 2.5. Напишите уравнение, по которому определяют радиационно-химический выход инициирования $G_{\text{ин}}$ полимеризации.
- 2.6. Укажите специфичность условий, при которых обеспечивается радиационная ионная полимеризация: а) по катионному механизму, б) по анионному механизму.
- 2.7. Как влияет мощность поглощенной дозы на молекулярную массу образующегося полимера при: а) радикальной полимеризации, б) ионной полимеризации?
- 2.8. Какая из составляющих эффективной энергии активации E реакции полимеризации $E = 1/2 E_{\text{ин}} + E_{\text{р}} - 1/2 E_0$ близка к нулю при радиационном инициировании?
- 2.9. Каков вид кривых на диаграмме Аррениуса при радиационном инициировании мономеров, способных полимеризоваться по различным механизмам?
- 2.10. Объясните явление гель-эффекта. Каковы его причины?
- 2.11. Что такое пост-полимеризации и как она может быть использована?
- 2.12. Укажите преимущества радиационно-иницированной эмульсионной полимеризации.
- 2.13. Изобразите строение цепей статистических, чередующихся, привитых и блоксополимеров.
- 2.14. Какими свойствами должны обладать сомомеры, чтобы при синтезе образовались чередующиеся сополимеры? Каким методом определяется микроструктура таких сополимеров?
- 2.15. Изменяется ли состав сополимера в зависимости от состава смеси мономеров при осуществлении: а) статистической сополимеризации, б) чередующейся сополимеризации? Каковы константы сополимеризации (r_1 и r_2) в этих случаях?
- 2.16. Какой тип ограничения роста полимерной цепи использу-

- ют при осуществлении реакции радиационной теломеризации?
- 2.17. Назовите принципиальные особенности твердофазной радиационной полимеризации.
 - 2.18. На что указывает S-образность кинетических кривых радиационной полимеризации: а) в жидкой фазе, б) в твердой фазе?
 - 2.19. Обсудите характер кинетических кривых, описывающих радиационную твердофазную полимеризацию, протекающую: а) в кристалле мономера без его разрушения, б) с разрушением кристаллической решетки.
 - 2.20. Может ли экспонента n в уравнении скорости радиационной твердофазной полимеризации $v \approx KD^n$ свидетельствовать о механизме процесса?
 - 2.21. Каким образом при радиационном иницировании можно получить стереорегулярные полимеры?
 - 2.22. Что такое топотактическая полимеризация?
 - 2.23. Каковы преимущества калориметрического метода исследования радиационной полимеризации?
 - 2.24. В чем сущность метода оптического отбеливания радиализованных мономеров и для чего его используют при исследовании радиационной полимеризации?
 - 2.25. В чем особенность полимеризации мономеров в стеклообразном состоянии?
 - 2.26. Что понимают под термином «сенсibilизация» радиационной полимеризации? Какие вещества-сенсibilизаторы Вам известны и каков механизм их действия?
 - 2.27. Укажите принципы классификации сенсibilизации радиационной полимеризации.
 - 2.28. Напишите схему сенсibilизации радиационной полимеризации стирола благородными газами. Объясните принцип действия этих сенсibilизаторов и его отличие от действия таких сенсibilизаторов, как галогенсодержащие углеводороды.

К главе 3. Радиационно-химические превращения полимеров

- 3.1. Проанализируйте методы радиационной прививочной полимеризации и выберите тот, с помощью которого можно получить наиболее чистые привитые сополимеры.
- 3.2. Чем обусловлена стабильность в полимерах радикалов, генерируемых действием ионизирующих излучений?
- 3.3. Что такое радиационно-химический выход сшивания полимеров $G_{сш}$?
- 3.4. Дайте определение индекса сшивания γ и коэффициента сшивания δ .
- 3.5. Проанализируйте и охарактеризуйте методы эксперимен-

- тального определения M_c — молекулярной массы цепи между узлами сетки сшитого полимера.
- 3.6. Каким соотношением связаны между собой M_c и $G_{сш}$?
 - 3.7. Какова возможная функциональность узлов сетки? Какую характеристику сшитого полимера можно получить с ее помощью?
 - 3.8. Какой фактор у сшитых полимеров обеспечивает проявление эффекта «памяти»?
 - 3.9. Проанализируйте топологию и структуру пространственных сеток радиационных и термохимических вулканизатов эластомеров. Выделите основные преимущества радиационных вулканизатов.
 - 3.10. Какую роль играет добавка мономера при радиационном сшивании олигомеров?
 - 3.11. Какие сенсибилизаторы косвенного действия Вы знаете? Опишите их поведение при радиационном структурировании полимеров.
 - 3.12. Как ведут себя сенсибилизаторы прямого действия при радиационном структурировании полимеров?
 - 3.13. Проанализируйте, какой фрагмент структуры цепи полиизобутилена, политетрафторэтилена, полиформальдегида ответственен за процесс их деструкции при действии ионизирующих излучений.
 - 3.14. Назовите основные газообразные продукты, образующиеся при радиолизе полиметилметакрилата, натурального каучука, целлюлозы.
 - 3.15. Дайте определение радиационно-химического выхода деструкции G_d и напишите уравнение, по которому оценивается эта величина.
 - 3.16. По какому уравнению определяют радиационно-химические выходы сшивания $G_{сш}$ и деструкции G_d в случае одновременного протекания этих процессов в полимерах? Как экспериментально находят отношение $G_d/G_{сш}$?
 - 3.17. К каким структурам приводит процесс внутримолекулярного сшивания полимеров под действием ионизирующих излучений? Назовите полимеры, склонные к этому процессу.
 - 3.18. Какие побочные процессы без изменения молекулярной массы протекают в полибутадиене при радиационной обработке? Оцените вклад каждого из них.
 - 3.19. Напишите химическую реакцию сульфохлорирования полиэтилена, протекающую под действием ионизирующих излучений, и оцените ее радиационно-химический выход.
 - 3.20. Какие свойства приобретает полиэтилен при облучении его на воздухе малыми поглощенными дозами (~ 25 кГр)?
 - 3.21. Почему радиационно-обработанные полимеры в ряде случаев надо стабилизировать?

К главе 4. Радиационная стойкость полимеров и полимерных материалов

- 4.1. Какие структурные элементы макромолекул способствуют их стойкости к действию ионизирующих излучений? Что происходит с энергией излучения на этих структурных элементах?
- 4.2. Какие факторы, кроме структурных, влияют на радиационную стойкость полимеров?
- 4.3. Что такое внешняя и внутренняя защита полимеров от радиации? Приведите примеры.
- 4.4. Напишите уравнение, по которому оценивают коэффициент защиты полимеров от действия излучения.
- 4.5. Какие антирадные добавки к полимерам Вы знаете? Опишите механизм их действия.

К главе 5. Прикладные направления радиационной химии полимеров

- 5.1. Какие факторы положены в основу отбора радиационно-химических процессов для их промышленной реализации?
- 5.2. От чего зависит глубина проникновения электронов в образец и по какой формуле ее рассчитывают?
- 5.3. Что является определяющим в выборе типа источника излучения для каждого технологического процесса?
- 5.4. Как оценивается производительность радиационно-химической установки? Напишите уравнение.
- 5.5. Приведите примеры применения радиационно-химической технологии при создании, модификации полимерных материалов и изготовлении изделий.

Таблица 1

Соотношение между внесистемными и единицами СИ основных радиационных величин

Величина и символ	Внесистемная единица			Единица СИ			Коэффициент перевода	
	наименование	обозначение		наименование	обозначение		единиц СИ во внесистемные единицы	внесистемных единиц в единицы СИ
		русское	международное		русское	международное		
Активность радиоактивного источника A	кюри	Ки	Ci	беккерель	Бк	Bq	$2,703 \cdot 10^{11}$	$3,7 \cdot 10^{10}$
Поглощенная доза ионизирующего излучения D	рад	рад	rad	грэй	Гр	Gy	10^2	10^{-2}
Мощность поглощенной дозы ионизирующего излучения $\dot{D}$	рад в секунду	рад/с	rad/s	грей в секунду	Гр/с	Gy/s	10^2	10^{-2}
Экспозиционная доза фотонного излучения $D_{\text{эк}}$	рентген	Р	R	кулон на килограмм	Кл/кг	C/kg	$3,88 \cdot 10^3$	$2,58 \cdot 10^{-4}$
Мощность экспозиционной дозы фотонного излучения $\dot{D}_{\text{эк}}$	рентген в секунду	Р/с	R/s	ампер на килограмм	А/кг	A/kg	$3,88 \cdot 10^3$	$2,58 \cdot 10^{-4}$
Энергия ионизирующего излучения ω и энергия ионизирующих частиц E	электронвольт	эВ	eV	джоуль	Дж	J	$6,25 \cdot 10^{18}$	$1,60 \cdot 10^{-19}$
Линейная передача энергии (ЛПЭ) L_A	килоэлектронвольт на микрометр	кэВ/мкм	keV/ μ m	джоуль на метр	Дж/м	J/m	$6,25 \cdot 10^9$	$1,60 \cdot 10^{-10}$

Таблица 2

Множители и приставки для образования десятичных кратных
и дольных единиц СИ и их наименования

Множитель	Приставка	Обозначение приставки	
		русское	международное
10^{18}	экса	Э	E
10^{15}	пета	П	P
10^{12}	тера	Т	T
10^9	гига	Г	G
10^6	мега	М	M
10^3	кило	к	k
10^2	гекто	г	h
10^1	дека	да	da
10^{-1}	деци	д	d
10^{-2}	санتي	с	c
10^{-3}	милли	м	m
10^{-6}	микро	мк	μ
10^{-9}	нано	н	n
10^{-12}	пико	п	p
10^{-15}	фемто	ф	f
10^{-18}	атто	а	a

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная

- Брегер А. Х., Вайнштейн Б. И., Сыркус Н. П. и др. Основы радиационно-химического аппаратостроения. М.: Атомиздат, 1967. 498 с.
- Иванов В. С. Радиационная полимеризация. Л.: Химия, 1967. 232 с.
- Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972. 328 с.
- Пикаев А. К. Современная радиационная химия: Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. 448 с.
- Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973. 454 с.
- Своллоу А. Радиационная химия: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1976. 280 с.
- Хэнли Э., Джонсон Э. Радиационная химия: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1974. 416 с.
- Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1962. 552 с.

К главе 1

- Абрамян Е. А. Промышленные ускорители электронов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 248 с.
- Гольдин В. А., Чистов Е. Д. Установки и аппараты радиационной технологии. М.: Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
- Гочалиев Г. Э. Технологическая дозиметрия. М.: Энергоатомиздат, 1984. 48 с.
- Иванов В. И., Машкович В. П., Центер Э. М. Международная система единиц (СИ) в атомной науке и технике. М.: Энергоиздат, 1981. 200 с.
- Моисеев А. А. Таблицы перевода единиц основных дозиметрических и радиационных величин: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 112 с.
- Пикаев А. К. Современная радиационная химия: Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985. 376 с.

К главе 2

- Баркалов И. М. Цепные химические реакции при расстекловывании матрицы//Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 362—385.
- Брук М. А. Полимеризация в твердой фазе//Успехи химии полимеров. М.: Химия, 1966. С. 42—100.
- Гольданский В. И. Явление квантового низкотемпературного предела скорости химических реакций//Успехи химии. 1975. Т. 44, С. 2121—2149.
- Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г. Процессы ионной полимеризации. Л.: Химия, 1974. Гл. VI. Радиационная ионная полимеризация, с. 227—245.
- Кабанов В. А., Zubov В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 256 с.
- Каргин В. А. Синтез и химические превращения полимеров: Избранные труды. М.: Наука, 1981. 7. Полимеризация в структурированных системах (совместно с В. А. Кабановым), с. 52—81.
- Некоторые аспекты синтеза полимеров медицинского назначения/Мусавев У. Н., Каримов А., Иргашева Н. Х. и др. Под ред. Х. У. Усманова. Ташкент: Фан, 1978. Гл. 2. Радиационная полимеризация азотсодержащих мономеров и синтез физиологических активных полимеров, с. 33—71.
- Руководство к практическим работам по химии полимеров/Под ред. В. С. Иванова. Л.: Изд. ЛГУ, 1982. С. 6—27.
- Шкловер В. Е., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т. Структурный аспект полимеризации в твердой фазе//Успехи химии, 1977. Т. 46. С. 1368—1394.

К главе 3

- Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.
- Кузьминский А. С., Федосеева Т. С., Каплунов М. Я. Технология радиационной вулканизации и модифицирования эластомеров. М.: Энергоатомиздат, 1982. 48 с.
- Махлис Ф. А. Радиационная химия эластомеров. М.: Атомиздат, 1976. 200 с.
- Омельченко С. И. Сложные олигоэфир-полимеры на их основе. Киев: Наукова думка, 1976. 216 с.
- Пьянков Г. Н., Мелешевич А. П., Ярмилко Е. Г. и др. Радиационная модификация полимерных материалов. Киев: Техніка, 1969. 232 с.
- Радиационная химия макромолекул/Под ред. М. Доула: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1978. 328 с.
- Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1984. Радиационно-химическое сшивание, с. 90—107.
- Ширяева Г. В., Чикин Ю. А. Радиационно-химическая технология отверждения композиций на основе олигомерных систем: Обзорн. инф. М.: НИИТЭХИМ, 1984. 40 с. (Радиационная химия и технология; радиационная стойкость).

К главе 4

- Зуев Ю. С., Дегтева Т. Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. М.: Химия, 1986. Гл. 5. Радиационная стойкость, с. 155—207.
- Милинчук В. К., Тупилов В. И., Брикман Б. А. и др. Радиационная стойкость органических материалов: Справочник/Под ред. В. К. Милинчука, В. И. Тупилова. М.: Энергоатомиздат, 1986. 272 с.
- Радиационная стойкость материалов радиотехнических конструкций: Справочник/Под ред. Н. А. Сидорова, В. Н. Князева. М.: Советское радио, 1976. 568 с.
- Тихомирова Н. С., Серенков В. И. Защита полимеров от радиолитического разложения. М.: НИИТЭХИМ, 1977. 39 с. (Пластические массы и синтетические смолы).
- Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. Гл. 7. Радиационная стойкость резин, с. 208—222.

К главе 5

- Аверьянов С. В., Гольдин В. А. Технология радиационной вулканизации термостойких самослипающихся электроизоляционных материалов. М.: Атомиздат, 1980. 56 с.
- Боков Ю. С. Фото-, электро- и рентгенорезисты. М.: Радио и связь, 1982. 136 с.
- Борисов Е. А., Райчук Ф. З., Ширяева Г. В. Технология радиационно-химического производства бетоно-полимерных и древесно-пластмассовых материалов. М.: Энергоиздат, 1982. 218 с.
- Бреггер А. Х. Радиационно-химическая технология. М.: Атомиздат, 1979. 80 с.
- Брук М. А., Якушин Ф. С. Использование полимерных материалов для капсулирования минеральных удобрений//Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1980. Т. 13. С. 210—241.
- Джагацпаян Р. В., Косоротов В. И., Филиппов М. Т. Введение в радиационно-химическую технологию. М.: Атомиздат, 1979. 288 с.
- Долацис Я. А. Радиационно-химическое модифицирование древесины. Рига: Зинатне, 1986. 218 с.
- Ершов Б. Г. Радиационная технология и кормопроизводство. М.: Энергоатомиздат, 1986. 72 с.

Использование атомной энергии в химической технологии: Сб. науч. тр./НИФХИ им. Л. Я. Карпова. М. 1983. 140 с.

Калинчев В. А., Макаров М. С. Намотанные стеклопластики. М.: Химия, 1986. 286 с.

Климентов А. С., Комков Ю. А., Скворцов С. В. и др. Исследование радиационно-разрушенной древесины//Химия древесины. 1983, № 1. С. 33—37; № 5. С. 83—87.

Козлов Ю. Д. Разработка установок с ускорителями электронов для реализации процессов РХТ. М.: Энергоатомиздат, 1986. 72 с.

Коньков Н. Г., Брегер А. Х., Джагацпаян Р. В. и др. Состояние и перспективы использования радиационно-технологических установок в народном хозяйстве//Изотопы в СССР. М.: Атомиздат, 1980. № 59. С. 116—129.

Курбанов Ш. А., Мусаев У. Н. Применение методов прививочной полимеризации для модификации свойств полимеров медицинского назначения/Синтез и физико-химические свойства полимеров: Сб. науч. тр. № 679. Ташкент: Изд. ТашГУ. 1982. С. 3—18.

Луховицкий В. И., Поликарпов В. В. Технология радиационной эмульсионной полимеризации. М.: Атомиздат, 1980. 60 с.

Осипова Л. В. Техничко-экономические аспекты использования излучений в области полимеров//Химическая промышленность за рубежом. 1978. Вып. 10. С. 3—42.

Писманник К. Д., Орехов В. Д., Цетлин Б. Л. Радиационно-химические методы модифицирования свойств текстильных материалов//Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. 1981. Т. 26, № 4. С. 401—407.

Пономарев А. Н. Применение излучений для модифицирования, тепловой обработки и вулканизации резины//Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1986. Т. 31. № 1. С. 84—87.

Радиационная химия и технология мономеров и полимеров: Сб. науч. тр. Института физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР. Киев: Наукова думка, 1985. 260 с.

Страхов И. П., Левенко П. И., Шифрин И. Г. Ионизирующие излучения в кожевенной промышленности. М.: Легкая индустрия, 1973. 158 с.

Сыркус Н. П., Старизный Е. С., Рудой В. А., Путилов А. В. Радиационная технология и комплексные энергохимические производства. М.: Атомиздат, 1980. 56 с.

Финкель Э. Э., Карпов В. Л., Берлянт С. М. Технология радиационного модифицирования полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1983. 48 с.

Ширяева Г. В., Козлов Ю. Д. Технология радиационного отверждения покрытий. М.: Атомиздат, 1980. 72 с.

Шубин В. Н., Бруснецова С. А., Никонорова Г. К. Радиационно-полимеризационная очистка производственных стоков. М.: Атомиздат, 1979. 136 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абкина* уравнение 99
 Азобензол 216
 Акриламид 65, 96, 232, 279, 280
 Акрилаты 279
 Акриловая кислота 105, 110, 239
 Активные центры, типы 51
 Акцепторное число 75
 Акцепторы 75, 85, 86
 Алкатын 501, 223
 Алкиламины 249
 Аллиловый спирт 124
Алфрея — Прайса схема 85
 Альтакс 213, 214
n-Аминофенол 216
 Аминоформальдегидные смолы 128
 2-Аминоэтанол 142
 Аммиак 77
 Аморфизация 45
 Анилиноформальдегидная смола 203
 Аннигиляция 42
 Антиоксиданты 201
 Антирады 209—217
Аррениуса
 диаграмма 68, 69, 78, 80, 101, 161, 162
 закон 102
 уравнение 68
 Атомные электростанции, комплексное использование 226
 Аутогезия полимеров 255
 Аценафтилен 213
 Ацетилен 119
 Ацетон 77
 Ацетонитрил 142
 Аэросил 277

 N-Бензилмаланид 123
 Бензоилпероксид 85
 Бензол 77, 123
 Бензохинон 115
 Бетонполимер радиационный (РБП) 23, 272—276, 300
 Биокмполиты 280
 Биокмполиты 281
 Биоматериалы полимерные 241
 Благородные газы-сенсбилизаторы 118, 119
 Бромбензол 177
 Бутадиен-1,3 67, 68, 79, 92, 119
 Бутадиеннитрильные каучуки 163, 204
 Бутадиеновые каучуки 163, 177
 Бутадиенстирольный каучук 163, 170, 177, 204

 Бутилакрилат 38, 67, 68, 82
трет-Бутиламин 77
 Бутилкаучук
 деструкция 128, 282
 радиационная стойкость 203, 204
 эффект «памяти» 242

Ван де Граафа генератор 30
Весслау распределение 190
 Винилацетат
 полимеризация 16, 65, 68, 239
 применение 279, 280
 Винил-*трет*-бутиловый эфир 60
 Винил-*n*-гидроксикумилацетилена глицидиловый эфир 277
 Винилиденфторид 69
 Винилиденхлорид 140
 Винилиденцианид 77
 Винилизобутиловый эфир 60, 67, 78
 Винилипропиловый эфир 60
 N-Винилкарбазол 97
 Виниловые эфиры простые 75
 4-Винилпиридин 239
 Винилпирролидон 280
 Винилхлорид 86
 Винилэтиловый эфир 60
 Возбуждение 43
 Восприимчивость к радиационному воздействию 160, 161
 Вулканизаты, свойства 165, 180, 181
 Вулканизация
 кремнийорганических эластомеров 220
 латекса натурального каучука 47, 255
 общая характеристика 144, 162
 полиборсилоксанов 255, 256
 резиновых смесей 252
 резинотекстоткани 257
 шин 253
 Выход
 ионный 48
 квантовый 48
 радиационно-химический см. Радиационно-химический выход

 Галогенирование 196
 Гамма-установки 24, 220
 Гексаметиленбисмаланид 168
 Гексаметилфосфотриамид 77
 Гексан 75
 Гексафторацетон 80
 Гелеобразование 149
 Гель 144

Гель-эффект 67, 71, 72
 Генераторы активности 224, 225
 Генераторы электронов 28—30
 Н-Гетероциклические соединения 260
 Гидразин 77
 Гидрогель 281
 β -Гидроксизтилакрилат 276
 Гидроксизтилметакрилат 238
 Гипалон 197
Гольданского гипотеза 103
 Гомополимеризация 132, 133, 137, 138, 235
 Гравиметрия 54
 Гуттаперча 164

Деполимеризация 184, 185
 Деструкция полимеров 45, 182—192, 213, 282
 Детекторы дозиметрические 36
 Дефектность, влияние на радиационную стойкость 205
 Дефекты кристаллов 94
 Деформация аффинная 153
 Диацетилены 232
 Диеновые углеводороды 64, 68, 79, 86, 91, 92, 119, 120
 Дикетен 98
 Дилатометрия 54
 Диметилацетамид 77, 142
 2,3-Диметилбутадиен-1,3 86, 91, 92, 107
 N-2,4-Диметилфенилмальмид 87, 88
 2,4-Диметилстирол 78, 80, 97
 Диметилсульфоксид 77
 Диметилформамид 77, 142
 Диметоксизтан 77
 Диоксан 77
 N,N'-Диоктил-*n*-фенилендиамин 213
 Динафтилметан 211
 α -Динитрофенол 216
 Дипентендитиол 173
 Дитиобисбензтиазол 214
 Дифенилпикрилгидразил 80
 Дифенил-*n*-фенилендиамин 211, 213
 2,5-Дифторстирол 177
 2,5-Дихлорстирол 177
 Дихлорэтан 75, 77
 Диэтилацетамид 77
 Диэтиловый эфир 77
 Диэтилформамид 77
 Длина волны 15
 Доза
 диапазоны при дозиметрии 35
 поглощенная см. Поглощенная доза
 экспозиционная см. Экспозиционная доза
 Дозиметрия 35—39
 Дозиметры 36, 37, 40
 Донорное число 75, 77

Доноры 85—88
 Древесина
 использование отходов 283, 285
 радиационно-химической модификации (ДРХМ) 124, 266—270, 300
 Защита от радиации см. Радиационная защита
 Золь-гель-анализ 148, 189
 Золь-фракция 144, 148, 149, 150

α -Излучение 23, 39
 β -Излучение 39
 γ -Излучение
 источники 20, 242
 определение 15
 применение 34, 237, 242, 299
 проникающая способность 34
 радиационных контуров 21
 стойкость 226
 δ -Излучение 40, 45, 47, 180
 УФ-Излучение 15, 232, 264, 265, 277
 Излучения ионизирующие
 взаимодействие с веществом 40
 высоких энергий 15
 действие на полимеры 202
 диссипация 202
 доза 17
 использование в медицине 280, 300
 источники см. Источники излучения
 корпускулярные 15
 нейтронные 16
 поглощенная доза 17
 рентгеновские 15, 34, 41
 фотонные 15
 электронные 33, 34, 40, 221
 энергия 19
 Изобутилен 53, 60, 62, 70, 75, 120
 Изоляционные материалы 247, 255
 Изомеризация 45, 199, 200
 Изопрен 67, 92, 120, 163, 170
 Изотоп 19
 Иммобилизация 279
 Ингибиторы 115, 136, 163, 170
 Индекс сшивания 149
 Иницирование
 «вещественное» 49
 радиационное 49, 55—62, 65, 68, 69, 106, 112
 термическое 49
 фотохимическое 49
 экономическая эффективность 234
Инокути уравнение 189, 190, 192
 Иодбензол 177
 Ионизация 40, 43, 51
 Ионизирующие частицы 19
 Ион-молекулярные реакции 44, 54, 145

Ионол 215
 Ирратен 247
 Источники излучений
 выбор 220
 история развития 12
 классификация 20

Кабанова — Каргина уравнение 98, 99
 Казеиноформальдегидная смола 203
 Калориметрия 54, 104, 109
 Капсулирование удобрений 232
 Каптакс 214
 Компаунды 276—278
 Комплексообразование 86
 Комплексообразователи-сенсibilизаторы 124, 188
 Комплексы
 канальные 106
 клатратные 106
 с переносом заряда (КПЗ) 62, 85—89, 130, 188
Комптона эффект 41, 42
 Коэффициент защиты 208, 210, 214—216
 Коэффициент сшивания 149
 Крип 45
 Кристаллизация 45

 Ламели 158, 162
 Литография 285

 Макроструктура полимеров 158
 Малениновая кислота
 дибутиловый эфир 211
 имиды 66, 72, 86—89, 97, 104, 110, 111, 114—117, 142, 143, 169—172, 181, 182, 297
 Малениновый ангидрид 87
 Масс-спектрометрия 14, 44, 53, 54
 Матрицы 251
 биомедицинского назначения 279—281
 при полимеризации 111, 112
 Меламиноформальдегидная смола 203, 206
 Мембраны ионообменные 240
 Меркаптобенздиисульфид 214
 Метилакрилат 67, 68, 232
 2-Метиламиноэтанол 142
 2-Метил-5-винилпиридин 74
 N,N-Метиленбисакриламид 232
 2,2'-Метиленбис(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) 215
 Метанол 141, 142
 Метиленхлорид 71, 78
 Метилметакрилат
 полимеризация 60, 68, 72, 77, 80, 121, 139

Метилметакрилат
 прививка к вискозному волокну 140
 применение для
 капсулирования карбамида 232
 получения биокмполитов 280
 ДРХМ 266, 267
 оптических изделий 233
 радиационного бетонполимера 272
 сенсibilизации 117
 электронодонорные свойства 86
 3-Метиллентан 62
 2-Метил-1-пентен 80
 N-Метил-2-пирролидон 77
 α-Метилстирол 60, 67, 75, 79, 125, 279
 Метилсульфоновая кислота 75
 2-Метилтетрагидрофуран 63, 80
 N-Метилэтилендиамин 142
 Микролитография 285
 Микроструктура полимеров 158, 165, 166
 Модификация
 бетона 272
 железобетона 273
 кож 240
 минеральных наполнителей 240
 определение 128
 полиамидного волокна 239
 полимерных покрытий искусственных кож 255
 пористых материалов 269
 прививочной полимеризацией 130—144
 структурная 128
 текстильных материалов 235—239
 эластомеров 241
 Молекулярно-массовое распределение 81, 149, 150, 190
 Мочевино-формальдегидная смола 203
Муни-Ривлина уравнение 152

 Набухание равновесное 151
 Надмолекулярная структура 158—162
 Наирит А 163
 Найлон-6 46, 203, 235
 Наполнители 180, 240, 256
 Натуральный каучук
 вулканизация 163, 170, 177
 гидрохлорид 203
 радиолиз 128, 183, 203
 2-Нафтиламин 213
 β-Нафтол 212, 213
 1,4-Нафтохинон 213
 Некаль 299
 Неозон А 212

Носители полимерные биомедицинского назначения 279—281
Нитробензол 141
Нитроэтилен 60, 77, 80
Нуклид 19

Окисление 45, 196
Олиго- β -гидроксиэтилакрилаты 166, 276
Олигокарбонатакрилаты 166
Олигоуретанаакрилаты 166
Олигоэфиракрилаты 166, 169, 174, 261
Олигоэфиркарбонаты 261
Оптические изделия 233
Оптическое отбеливание 15, 53, 105
Органическое стекло 233
Отверждение
 компаундов 144, 277, 278
 лакокрасочных покрытий 27, 220, 258, 262
 магнитофонных пленок 264
 олигомеров 166—168
 применение 265
 сенсibilизаторы 179
Очистка сточных вод 299

Пентадиен-1,3 (пиперилен) 92, 126
Перфторгептен-1 70
 β -Пинен 75
Пиридин 77, 142
Пирролидин 142
Пленкообразователи 166—168, 260
Поглощенная доза
 влияние на скорость полимеризации 65, 68
 гелеобразования 149, 189—192, 208, 209, 288, 289
 единицы измерения 17
 мощность 18, 66—68, 74, 78, 79, 138
 определение 17
 распределение по толщине образца 33

Подложка 130
Полеизол 245
Ползучесть 45
Полиакриламид 128
Полиакрилаты 128, 174
Полиакриловая кислота 128
Полиакрилонитрил 46, 84, 128, 183
Полиалкиленсульфид 203
Полиалкилсилоксаны 128
Полиаллилдиэтиленгликолькарбонат 203
Полиаллилпальмитат 74
Полиамиды 128, 204, 237, 239
Полибисгидроксифенилпропанкарбонат 203
Полиборсилоксаны 12, 255

Полибутадиен
 вулканизация 170
 изомеризация 199, 200
 радиолиз 166, 183, 203
 рентгенорезист 298
 электронорезист 295
Полибутенсульфон 293, 298
Полибутилметакрилат 292
Поливинилацетат 128, 188, 203, 242
Поливинилбутираль 183, 203
Поливинилиденфторид 128, 171, 172, 242, 245
Поливинилиденхлорид 128, 203
Поливиниловый спирт 183, 188, 203
Поливинилпирролидон 128
Поливинилформаль 182, 203
Поливинилхлорид
 в дозиметрии 38
 радиационная стойкость 203, 204, 206
 радиолиз макромолекул 183
 сшивание 128
 хлорирование 198
 эффект «памяти» 242
Полидигидроперфторбутилакрилат 203
Полигликольмалеинаты 167
Полиглицидилметакрилат 294
Полидиаллилортофталат 296
Полидиметилсилоксан 203, 256, 295
Полиизобутилен 81, 128, 183, 208, 216
Полиизопрен 163, 164, 170, 177, 183, 192—194, 199
Полиимиды 206—208
Поликапролактан 183, 206
Поликарбонаты 46, 128, 203, 206
Полимераналогичные превращения 14, 196—200
Полимербетон см. Бетонполимер
Полимеризация
 бисерная 82
 в газовой фазе 55—93
 в жидкой фазе 55—93
 в массе 58, 83, 124
 в слоевых соединениях включения 106—109
 в стеклообразном состоянии 108—112
 в твердой фазе см. твердофазная
 в электрическом поле 117
 влияние
 давления 65, 70, 228
 минеральных добавок 76
 мощности поглощенной дозы 66—68
 поглощенной дозы 65, 66
 растворителя 65, 70
 температуры 65, 68
 гранульная 82
 двухфазных систем 116
 ингибиторы 74, 79, 80, 115

- Полимеризация
 ионная 75—80
 канальная 107, 126
 каталитическая 76, 121
 матричная 111, 139
 методы исследования кинетики 54
 необратимые радиационные эффекты 45
 определение 14
 побочные процессы 91
 прививочная 130—143, 235—241
 принципы сенсibilизации 113—127
 радикальная 52, 74, 115
 расчет радиационно-химического выхода 63
 сенсibilизация см. Сенсibilизация, Сенсibilизаторы
 способы проведения 54
 сравнительная характеристика методов 83, 220
 суспензионная 82
 твердофазная
 влияние температуры 101—103
 кинетика 96—100
 особенности 94
 пост-эффект 103
 реакционный объем 100
 рычажная 96
 топотактическая 95
 топохимическая 95
 туннельный эффект 101, 102
 циклических мономеров 96, 101, 230, 231
 чередующаяся 13, 84—89, 228
 эмульсионная 13, 81, 83, 220, 228—230
 Полимеркаптаны см. Политиолы
 «Полимерные металлы» 231
 Полимеры
 деструктирующие 128—130, 162, 182—189, 281—285
 надмолекулярная структура 158—162
 работоспособность 202
 радиационная стойкость 204, 206
 радиолиз 128, 183
 стереорегулярные, получение 105
 структурированные 153
 сшивающиеся 128—130, 162
 Полиметакриламид 128, 293
 Полиметакрилаты 128, 129
 Полиметакриловая кислота 128
 Полиметакрилонитрил 128, 292
 Полиметилвинилсилоксан 203
 Полиметилзопропенилкетон 293
 Полиметилметакрилат
 деструкция 129, 188
 применение 38, 267, 291, 298
 радиационная стойкость 204
 Полиметилметакрилат
 радиолиз 183, 203
 Поли- α -метилстирол 128, 129, 203, 295, 298
 Полиметилфенилвинилсилоксан 203
 Полиметилфенилсилоксан 203
 Полинафтилметакрилат 295
 Полипропилен 38, 46, 128, 203, 206
 Полистирол
 в дозиметрии 38
 деструкция 188
 радиационная стойкость 204, 206
 радиолиз 183, 203
 сшивание 128, 129, 297
 хлорметилованный 189, 294
 электронорезист 294, 297
 эмульсионная полимеризация 83
 Полисульфидные каучуки 128
 Полисульфоны 184, 291
 Политетрафторэтилен
 деструкция 128, 185, 282
 радиационная стойкость 204, 206
 радиолиз 183, 203
 эффект «памяти» 242
 Политиолы 172—174
 Политрифторхлорэтилен 128, 206
 Полиуретаны 200, 206, 264
 применение для отверждения 260
 радиационная стойкость 204, 206
 сшивание 128, 260
 эффект «памяти» 242
 Полифенил хлорированный 177
 Поли-N-фенилмалымид 89, 104
 Полиформальдегид 96, 102, 203, 230, 231
 Поли- α -хлорметилакрилат 293
 Полихлорметилоксациклобутан 203
 Полихлоропрен 163, 170, 203
 Полихлорстирол 38
 Полихлортрифторэтилен 203
 Полиэтилакрилат 203
 Полиэтилен
 влияние надмолекулярной структуры 161
 применение 38, 243, 247, 248
 радиационная защита 208, 214
 радиационная стойкость 204, 206
 радиолиз 183, 203
 стабилизация 201
 структура 227
 сшивание 11, 128, 129
 механизм 144—148
 сульфохлорирование 197
 теплостойкость 154
 установка синтеза 227
 электронорезист 296
 эффект «памяти» 242
 Полиэтиленмалеинаты 167
 Полиэтиленоксид 128
 Полиэтилентерефталат 38, 47, 128, 203, 204, 206

- Полиэфиракрилаты 166
 Полиэфирная смола 206
 Полиэфиры 128, 167, 259
 Полупроводники полимерные 120
 Порошковые полимерные композиции 278
 Пост-полимеризация (пост-эффект) 72, 83, 103, 112, 132, 229, 231
 Потенциал ионизации 119
 Прививка см. Полимеризация прививочная
 Пропилен 70
 β -Пропиолактон 101, 120
 Пропитка в производстве композитов 265—276
 Протекторы см. Антирады
- Радиационная защита 207—218, 264
 Радиационная стойкость 10, 14, 202—217
 Радиационно-химическая технология 11, 218
 Радиационно-химические процессы
 вторичные 43
 первичные 43
 социальный эффект 219
 тепловыделение 48
 технический эффект 218
 экономический эффект 219
 энергоёмкость 219
 Радиационно-химический выход 48, 208, 219
 деструкции полимеров 147, 148, 172, 184, 185, 188—191, 208, 213, 288, 289, 292
 иницирования полимеризации 64, 65, 125
 исчезновения $C=C$ -связей 166, 192, 195
 образования $C=C$ -связей 166
 определение 48, 49
 полимеризации 63—65, 82, 115, 119, 120, 126, 227
 прививки 131, 132
 радикалов
 мономера 56, 63—65, 133
 полимера 56, 133
 растворителя 70
 радиолиза
 мономеров 92
 полимеров 147, 164, 183, 212
 сшивания полимеров 147—150, 162, 163, 170—173, 177, 189—192, 195, 212, 213, 288
 сульфохлорирования полиэтилена 196
 теломеризации 91
 хлорирования полимеров 196, 198
 Радиационные контуры 21—23, 224—226, 270, 274, 285
- Радиолиз
 выход 183
 импульсный 15, 54, 188
 макромолекул 183—187
 определение 14
 продукты 92, 119
 растительного сырья 283
 целлюлозы 283
 Радионуклиды 19, 20, 24
 Радиохимия, определение 11
 Радруп 284
 Рассеяние комптоновское 42
 Растворители
 акцепторные 75
 донорные 77
 нуклеофильные 75, 77
 сенсibilизаторы 141, 142, 187
 электрофильные 75
 Реакционный объем 100
 Резиностеклоткань 257
 Резисты 285—287; см. также Рентгенорезисты, Фоторезисты, Электронорезисты
 Релаксация напряжения 153
 Рентгенолитография 298
 Рентгенорезисты 286, 298
- Семенова гипотеза энергетической цепи 95
 Сенсibilизаторы
 влияние на
 выход полимера 121
 свойства радиационно-сшитых полимеров 180—182
 галогенсодержащие соединения 123, 175—178, 188
 комплексообразователи 124—127
 косвенного действия 113, 169, 175—179
 наполнители 120, 180
 органические 121, 125
 основания 179
 прямого действия 113, 169, 255
 свойства 169
 ферромагнитные вещества 180
 Сенсibilизация
 влияние растворителей 70, 187, 188
 вулканизации НК 168
 действием электрического поля 117
 деструкции полимеров 187—189
 изомеризации 199
 определение 113
 полимеризации 114—127
 прививки 140—142
 при получении ДРХМ 270
 структурирования 168—182
 Сероуглерод 70
 Силоксановые каучуки 163, 242

- Системы бинарные эвтектические 114—117
- Соединения включения 106
- Сополимеризация 14, 84—89, 228
 - прививочная 130, 139
 - эмульсионная 229, 230
- Сополимеры
 - привитые 142—144
 - радиолиз 203
 - рентгенорезисты 294, 298
 - статистические 84
 - чередующиеся (альтернантные) 84, 88, 89, 228
 - электронорезисты 292, 296
 - эффект «памяти» 242
- Спектральные методы 15, 35, 36, 53
- Спектроскопия 14, 15, 44, 53, 85, 88, 89, 109
- Стабилизация радиационных полимеров 200
- Стеклообразное состояние 108
- Стеклопластики 220, 270—272
- Стерилизация 300
- Стирол
 - полимеризация
 - в массе 65
 - ионная 60, 67, 81
 - радикальная 60, 67, 74
 - скорость 68, 71
 - степень 71
 - твердофазная 96
 - эмульсионная 229
 - применение 272, 279
 - сополимеризация 87, 88, 90
- Структурирование 14, 144, 247
- сенсibilизация 168—182
- Сукцинимид 115
- Сульфохлорирование 197
- Сульфохлорполиэтилен 197
- Сшивание
 - влияние надмолекулярной структуры 158—162
 - внутримолекулярное (интрамолекулярное) 192
 - необратимый радиационный эффект 45
 - определение 144
 - радиационно-химический выход 148, 149
 - термопластов 153, 220
 - эластомеров 162, 163
- Сшивки
 - плотность 151
 - при эффекте «памяти» 157
 - радиационно-химический выход 149
 - функциональность 151
- Таксогены 90, 91
- ТВЭЛы 20, 23, 225
- Телогены 89, 91
- Теломеризация 89—91, 234
- Теломеры 90, 122, 234
- Теплоемкость 46, 47
- Термониницирование 58
- Термолюминесценция 15
- Термоплен 222, 245
- Терморасширяющиеся материалы 246
- Термоусадка 241—246
- Термоусаживающиеся материалы 241—246
- Тетрагидрофуран 77
- Тетрахлоралканы 234
- Тетрахлорметан 75, 187, 188
- Тетрахлорпентан 177
- Тетрахлорэтилен 64
- Тетразиленгликольдиметакрилат 174
- 2,2'-Тиобис(4-метил-6-трет-бутилфенол) 215
- Тиолы 172—174
- N-п-Толилмалымид 72, 97, 123
- Трибутилстаннилметакрилат 87
- Тригалогенуксусные кислоты 123
- Триметилфосфат 77
- Триоксан 98, 125, 230
- Трифторвинилпентафторфениловый эфир 70
- Трифторвинилфениловый эфир 70
- Трифторметилсульфоновая кислота 75
- Трифторуксусная кислота 75, 123
- Трифторхлорэтилен 66, 68, 73
- 2,2,2-Трифторэтанол 141
- Трихлортрифторэтан 80
- Триэтиламин 77
- Туннелирование 103
- Туфополимеры 275
- Ускоренные электроны 15, 16, 33, 34, 221
- Ускорители электронов
 - Ван де Граафа 223
 - высокоэнергетичные 30, 264
 - защита 264
 - классификация 30
 - коэффициент полезного действия 33
 - линейные 32
 - низкоэнергетичные 30, 31, 221, 223, 262, 264
 - общая характеристика 27
 - применение
 - в качестве источника излучения 20, 27
 - для вулканизации резиновых смесей 253
 - для модификации 235, 247, 255
 - для обработки стеклопластиков 271
 - для обработки сточных вод 300

Ускорители электронов
применение

для отверждения лакокрасоч-
ных покрытий 27, 258, 262
для придания эффекта «па-
мяти» 242

для производства термоуса-
живающихся изделий 243

производство 31

прямого действия 31

с линейным катодом 31, 223

сравнительная характеристика
28, 29, 223

среднеэнергетичные 30, 221, 264

типы 28

циклические 32

Фактор защиты 208

Фенантрен 214

Фенилгидрохинон 213

Фениленбисмальмиды 168

м-Фенилендимальмид 170, 172, 180—
182

N-Фенилмальмид 88, 104, 111, 297

Фенил- α -нафтиламин 212, 213

N-Фенил- β -нафтиламин 212

6-Фенил-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохи-
нолин 213

Фенолформальдегидные смолы 128,
204

Флори — Ренера уравнение 151

Флуорен 115

Фотониницирование 69

Фоторадиационная стойкость 205

Фоторезисты 285

Фотоэффект 41, 298

Фрагментация 43

Фрикке дозиметр 36, 40

Фторбензол 177

Фторкаучуки 163, 169, 242

Фторопласты 128, 137, 138, 183, 185,
186, 203, 206, 282

Хаггинса константа 151

Хемилюминесценция 15

Хлорбензолы 177

Хлоропрен 65, 67, 92

Хлоропреновый каучук 242

Хлороформ 75, 187

Хлорпарафин 177

Хлорстирол 177

Хлорсульфополиэтилен (хайпалон)
197, 203

Целлюлоза

ацетат 204

ацетобутират 203

в дозиметрии 38

деструкция 282

нитрат 203, 293

применение 283

производные 128

Целлюлоза

пропионат 203

радиолиз 183, 203

триацетат 37

Цеолиты 106

Цепи проходные 155

Цепи сетки 150, 151

Циклизация макромолекул 14, 45,
192—195

N-Циклогексил-N'-фенил-*n*-фенилен-
диамин 213

Циклокаучуки 195, 297

Циклопентадиен 60, 75

Чарлзби — Пиннера уравнение 189

Чарлзби уравнение 149, 208

Чувствительность резистов 288, 290—
298

Шаблоны молекулярные 106

Шульца — Цимме распределение 190

Эвтектические системы 114

Эйнштейна уравнение 42

γ -Эквивалент 19

Экспозиционная доза 17, 18

Эластомеры 144, 162, 241

Электронолитография 286

Электронорезисты 286—298

Эмульгаторы 81, 299

Энергия

ионизирующего излучения 19

ионизирующих частиц 19

линейная передача 16

фотона 15

Эпоксидные полимеры 204

Эпоксидные смолы 203, 206, 260, 262,
276

Эпоксидолигоэфиры 166

Этанол 110, 126, 142, 283

Этилакрилат 38, 67, 68

Этиламин 77

Этилацетат 77

Этилен 53, 64, 92, 227, 235

Этиленбисмальмид 168

Этилендиамин 77, 142

Этиленпропиленовые каучуки 163,
180, 181, 242, 248

Этилцеллюлоза 203

Эффект (ы)

«губки» 93, 202

Комптона 51

необратимые 45

образования пар 41, 42

обратимые 45

Оже 41

«памяти» 11, 156, 157, 241, 242

термические 45—48

Троммисдорфа см. Гель-эффект
туннельный 100—103

Ядерные реакторы 12, 21, 224—226