



RU0010156

## 20. Надмолекулярные и конформационные эффекты в кинетике радиационного окисления полиэтилена.

Далинкевич А. А. ( ЦНИИСМ, [as@tsinet.ru](mailto:as@tsinet.ru)),

Шляпников Ю.А.(ИХФ РАН).

Проведено сравнительное изучение кинетики инициированного рентгеновским излучением окисления образцов полиэтилена (ПЭ) с существенно различной надмолекулярной структурой: неориентированных пленок ПЭНП с кристаллическостью  $\approx 38\%$  и ультраориентированных высокомодульных (модуль упругости 110 ГПа) полиэтиленовых волокон со степенью кристалличности  $\approx 85\%$  и содержащих кристаллы из выпрямленных цепей (КВЦ).

Найдено, что скорость радиационного окисления в упорядоченных аморфных прослойках высококристаллических высокомодульных волокон, содержащих в основном, выпрямленные проходные цепи  $\approx$  в 3 раза выше, чем в аморфных прослойках неориентированных пленок ПЭНП. Более высокая окисляемость аморфных прослоек в волокнах связывается с эффективной миграцией в эти прослойки дополнительного количества радикальных центров из кристаллитов ВЦ. Миграция осуществляется по выпрямленным проходным цепям по механизму химической эстафеты и приводит к увеличению скорости инициирования окисления в аморфных прослойках высокоориентированного полимера по сравнению с аморфными прослойками низкокristаллического неориентированного полимера, не содержащими заметного количества выпрямленных проходных цепей. Исследование температурной зависимости радиационного окисления обоих видов ПЭ показало, что излом, имеющийся на аррениусовской зависимости скорости окисления волокон - КВЦ в окрестности  $T = 55^\circ \text{C}$  (отсутствующий в случае неориентированного ПЭНП) связан с увеличением эффективности миграции свободной валентности вследствие размораживания молекулярной подвижности (релаксационного перехода) в линейных системах, т.е. подвижности выпрямленных проходных цепей и их продолжений в кристаллитах.

1. В.И.Фельдман, Ф.Ф.Сухов, Н.А.Словохотова //ВМС, сер.Б, 1994, №3, с.519-533

2. А.А. Далинкевич, И.М. Пискарёв //ХВЭ, 1994, т.28, N4, С.312-317.