



**РАДИЈАЦИОНА ХЕМИЈА
И ФИЗИКА ПОЛИМЕРА**

ПОЛИМЕРИ И Ј.З.

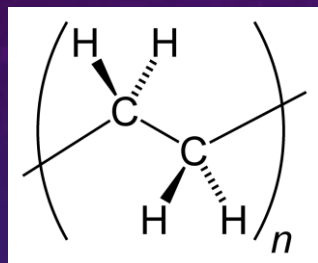
- Полимери имају велике молекулске масе
- Распоред великог броја истих или структурно сличних јединица у линеарне или разгранате ланце даје полимерима јединствене вискоеластичне особине и одговор на спољашње стимулансе.
- Излагање јонизујућем зрачењу доводи до промена у овим особинама.
- Резултат тога може бити или повећање или смањење молекулске масе полимера.
- Примарни процеси код излагања су добро познати и углавном не зависе од хемијске структуре материјала.
- Каскада даљих реакција зависи од природе материјала, нпр, релативне јачине хемијских веза у полимеру, присуства кисеоника...

РАДИЈАЦИОНО ИНДУКОВАНЕ РЕАКЦИЈЕ У ПОЛИМЕРИМА

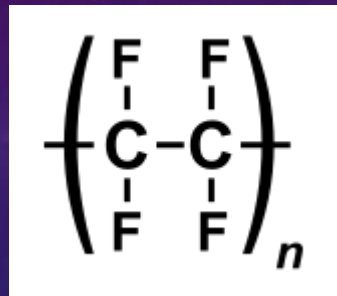
- Подаци углавном из ЕПР студија које се изводе на ниској температури
- Иако студије на простим алканима указују да је енергија – С-С- везе мања од енергије –С-Н везе код озрачивања полимера као главни положај се јавља водоник.
- За то је заслужан ефекат „кавеза“, т.ј. Што већи фрагменти настали раскидањем –С-С- остају заробљени на месту настанка и лако подлежу рекомбинацији.
- Насупрот њима водонични радикал има велики миграциони радијус и у реакцијама са другим групама у полимерном ланцу може генерисати угљенично центрирани радикал.

- Једна од потврда за постојање ово ефекта је поређење ефеката дејства ј.з. на перфлуорокарбонске полимера.

Полиетилен

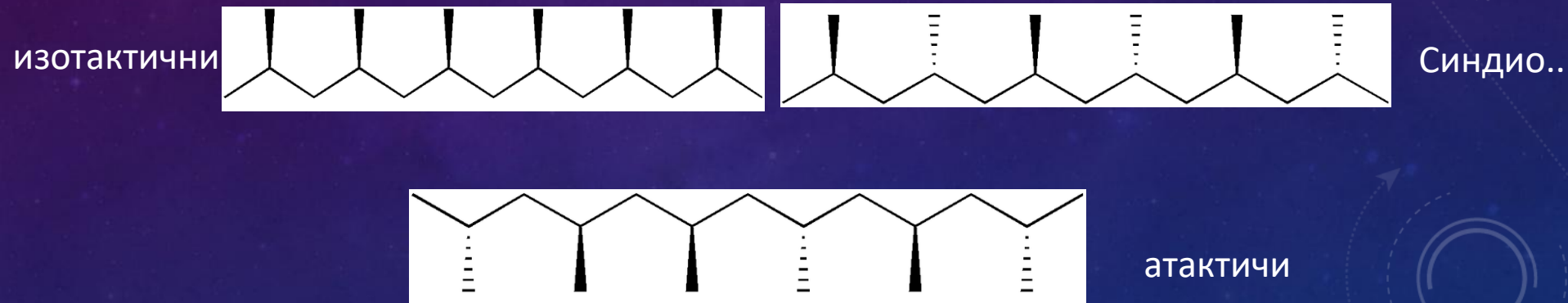


Тефлон



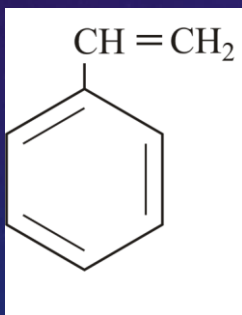
- Код последњих настали угљенично центрирани радикали не мигрирају, али и ретко подлежу рекомбинацији
- Код комбинације ова два типа полимера миграција угљенично центрираних радикала постаје могућа и принос насталих радикала зависи од температуре. Пример. РХ принос радикала у кополимеру PPL и PFC на 77 К је 0,2 док је на собној температури око 2.

- Уколико дође до прекида –C-C- веза најчешће се ради о привременим прекидима (вероватноћа ових прекида у односу на трајне је 10:1), на шта указују промене у стереохемији полимера након озрачивања. Нпр. Конверзија из изотактичке варијанте полимера у синдиотактичку (нпр. код полипропилена).

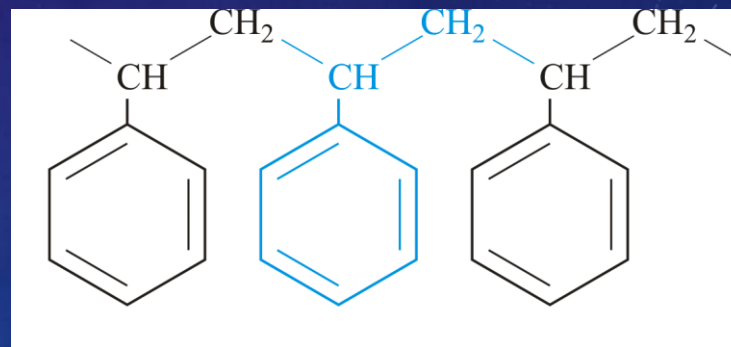


„ЗАШТИТНИ ЕФЕКАТ“

- Уколико кополимер као део ланца садржи и бензен/дериват бензена, у алифатичним деловима ланца настаје мало угљенично центрираних радикала
- Претпоставка је да се ово дешава као последица повећане електронске фракције у бензеновом прстену-т.ј доминантно настају бензил радикали.



стирен



полистирен

РАДИЈАЦИОНО ИНДУКОВАНО УМРЕЖАВАЊЕ И КИДАЊЕ ЛАНЦА ПОЛИМЕРА

- Полимери под дејством ј.з. могу подлећи умрежавању ланца или може доћи до прекида ланца
- Који ће ефекат доминирати зависи од броја бочних група у ланцу (најчешће метил групе)
- Линеарни полимери као што је полиетилен искључиво подлежу умрежавању;
- Код полимера са једном бочном метил групом (нпр. полипропилен) у поновку подједнако су присутна оба ефекта.
- Код полимера који у поновку садрже више метил група доминира кидање ланца.
- Релативни удели ових процеса највише зависе од температуре и присуства кисеоника.

Доминира умрежавање	Доминира кидање ланца
Полиетилен	Полизобутилен
Полипропилен	Поли-(алфа-метил)стирен
Полидиени	Полиметаакрилати
Полистирени	Полиметаакриламиди
Полиакрилати	Тефлони
Полиакриламид	Поливинилдиен хлорид
ПВЦ	Полихлоротрифлуоро етилен
Полиамиди	Полимери на бази целулозе
Полиестри	
Полисилоксани	
ПВА	
Поливинил пиролидин	
Полимери са ароматичним прстеновима у главном ланцу	

ЕВОЛУЦИЈА ГАСОВА КАО ПОСЛЕДИЦА ИЗЛАГАЊА ПОЛИМЕРА Ј.З.

- Еволуција водоника, метана али и гасовитих мономера, посебно у случају када се ради о полимерима са високим степеном гранања.
- Јако зависи од температуре и најдрастичнија је ако је температура блиска температури плафона („ceiling temperature“).
- Драстичан случај је поли-метил-метакрилат који се због настајања гасовитих производа претвара у пену*.
- Експериментално је показано да је настајање водоника праћено настајањем двоструких веза унутар ланца и нешто ређе умрежавањем.

- Са друге стране водоник се може адирати на двоструке везе или бензенов прстен који су присутни у ланцу (у последњем случају настаје циклохексадиенил радикал.
- Последица излагања је и настајање такозваних колор центара, односно промене у транспарентности или обојењу полимера*
- Промене могу бити трајне- када су радикали имобилизовани у полимеру или привремене када настали радикали нестају са повишењем температуре или у реакцијама са присутним кисеоником.
- Присуство бензенових прстенова у полимерном ланцу мало утиче на формирање колор центара.

ПРОМЕНЕ У МОЛЕКУЛСКОЈ МАСИ ПОЛИМЕРА ИНДУКОВАНЕ Ј.З.

- Ефекат прекида ланца. Средња молекулска маса производа ($k=5,18 \cdot 10^{-8}$, доза у kGy) –полуемпиријска формула

$$\frac{1}{M_w(D)} = \frac{1}{M_w(0)} + 2k_1 G(p)D$$

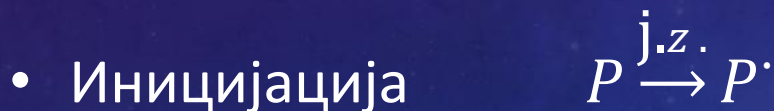
Када је присутан и процес умрежавања формула се модификује у

$$\frac{1}{M_w(D)} = \frac{1}{M_w(0)} + k_1 [G(p) - 4G(x)]D$$

$G(p)$ и $G(x)$ су радијациони приноси умрежавања.

УТИЦАЈ КИСЕОНИКА

- Уколико је присутан у полимеру који се озрачује, кисеоник реагује са примарно створеним радикалима
- Утиче на стабилност полимера и његова својства (нпр. транспарентност и боју). Да би се то спречило у полимере се додају антиоксиданси и супстанце које разграђују пероксиде и перокси радикале.
- Ступњеви у процесу

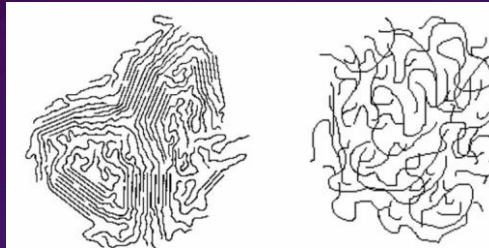


$POO\cdot \rightarrow$ производи

- Мономолекуларна терминација
 $P\cdot \rightarrow$ производи
- Бимолекулска терминација
 - $P\cdot + P\cdot \rightarrow$ производи
 - $POO\cdot + P\cdot \rightarrow$ производи
 - $POO\cdot + POO\cdot \rightarrow$ производи + O_2
- Гранање
 - $POOH \rightarrow PO\cdot + \cdot OH$
 - $\cdot OH + PH \rightarrow P\cdot + H_2O$
 - $PO\cdot + PH \rightarrow POH + P\cdot$
 - $PO\cdot \rightarrow P=O + P\cdot$

УТИЦАЈ КРИСТАЛИЧНОСТИ

Полимер са високим
уделом кристаличности




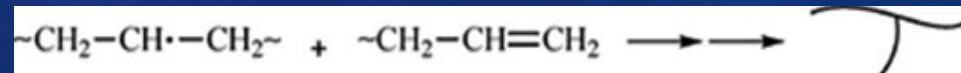
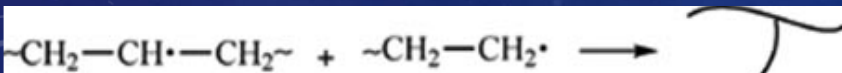
Аморфна структура

- У регионима полимера са високом кристаличношћу формирају се радикали који имају дуго време живота.
- Више производа полимеризације се формира у аморфној фази.
- Када је температура полимера већа од температуре топљења кристалита, радијациони принос оба типа догађаја је десетоструко већи него када је та температура нижа.

ПОЛИЕТИЛЕН И Ј.З.

- Код полиетилена је запажено формирање две врсте радикала $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim$ $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$

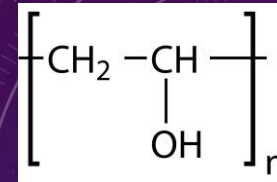
- Секундарни алкил радикал је забележен на 77 К.
- На вишим температурама егзистира секундарни алил радикал > при вишим температурама алкил прелази у алил радикал.
- Алкил радикали у значајном степену учествују у реакцији умрежавања $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim + \sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim \longrightarrow$ 
- Овакво умрежавање се назива Н типом.
- Алтернативно долази до Y типа умрежавања



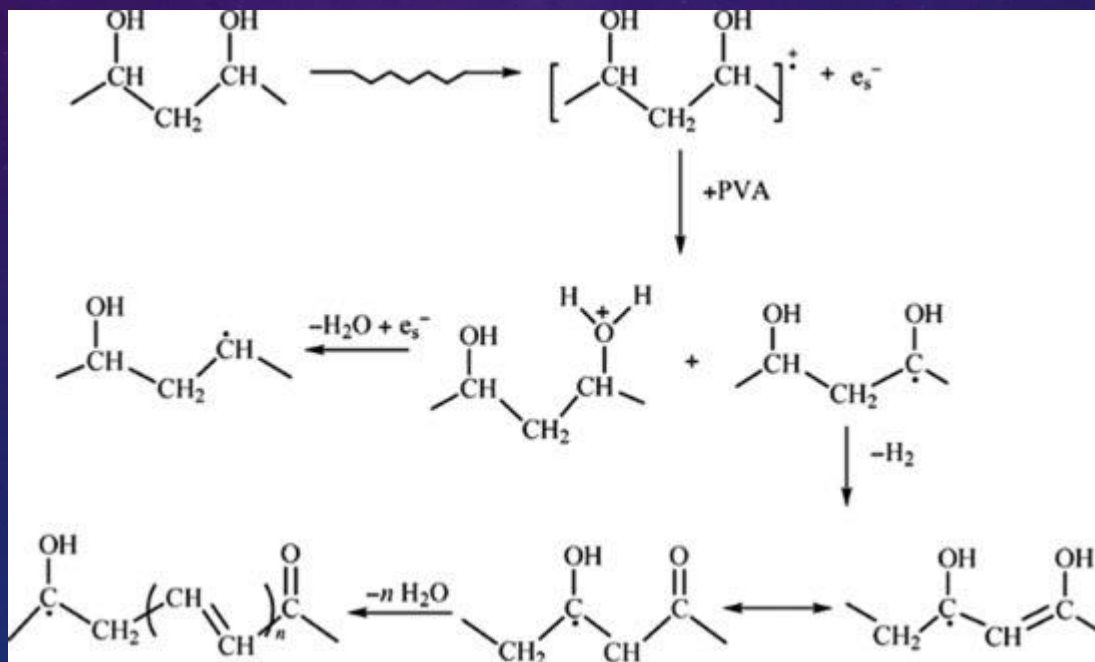
ПОЛИЕТИЛЕН (2)

- $G(X) = 0.8-2.5$
- Код полиетилена није запажен процес раскидања ланца
- Екпериментално је показано да се умрежавање одвија само у аморфној фази полимера (експерименти код којих је аморфна фаза уклоњена излагањем озону)
- Међутим резултати озрачивања потпуно аморфног полимера указали су на мање вредности радијационог приноса умрежавања.
- >значајан број реакција умрежавања дешава се на граници између кристаличне и аморфне фазе.
- Поред доминатне производње водоника ($G(H_2) = 3-4$) присутне су и мале количине етилена, посебно уколико се ради о полимерима кратког ланца.
- Настајање водоника је праћено формирањем двоструких веза у ланцу

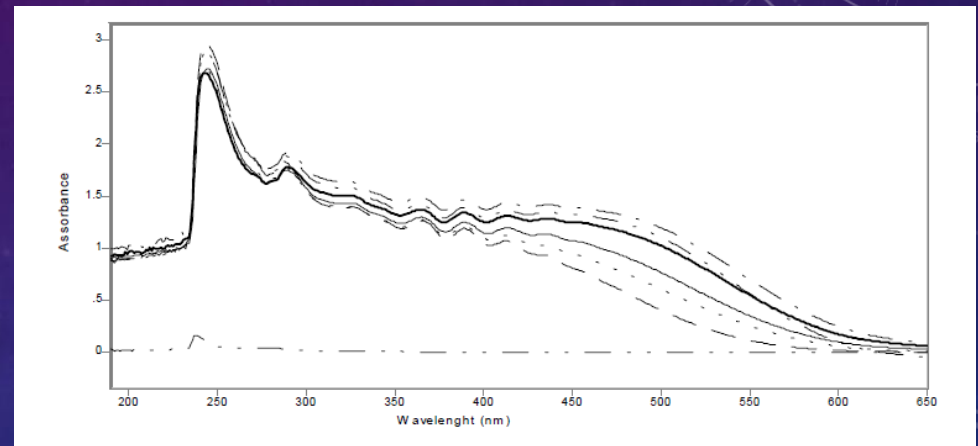
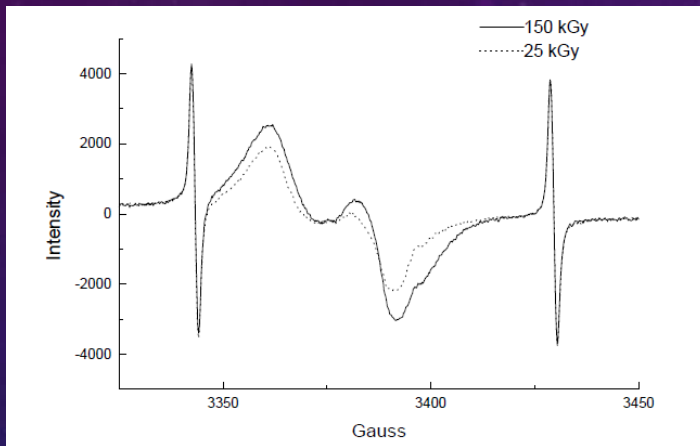
ПОЛИВИНИЛ АЛКОХОЛ



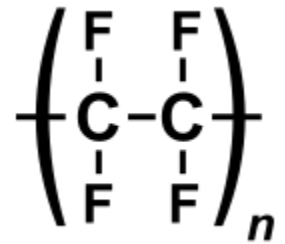
- Излагање PVA зрачењу (посебно на повишеној температури) доводи до прогресивног тамњења полимера што се објашњава формирањем коњугованог система двоструких веза.



- При излагању поливинил хлорида (PVC) ј.з. Долази до формирања HCl и полиенских радикала чије присуство се манифестује јаким апсорпционим тракама у UV области спектра.



ТЕФЛОН



- Под дејством ј.з. Долази до деградације тефлона и у знатно мањој мери његовог умрежавања.
- Механизам интеракције није познат (тајна?)
- ЕПР-ом потврђен настанак две врсте радикала



- НМР чврстог стања потврдио је да се тефлон слично као полиетилен умрежава по $\dot{\gamma}$ механизму