
ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:542.9

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЕСТЕСТВЕННЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

© 2023 г. Е. С. Петухова^а, А. Л. Федоров^а, А. Г. Аргунова^{а,*}

^аФедеральный исследовательский центр “Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”
Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук
677007 Якутск, ул. Автодорожная, 20, Россия

*e-mail: ag_argunova@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Условия эксплуатации изделий из полимерных материалов оказывают существенное влияние на срок их службы. В данной статье представлены результаты исследования продолжительности воздействия естественных климатических факторов Республики Саха (Якутия) (зона очень холодного климата) на структуру и свойства полиэтилена марки 273-83. С помощью метода ИК-спектроскопии установлено, что при продолжительном натурном экспонировании в материале протекают радикальные окислительные реакции, вызывающие снижение молекулярной массы полимера. Исследование показателя текучести расплава показало, что в полимере кроме реакций, сопровождающихся разрывом макромолекулярных цепей, протекают также процессы сшивания. Оба процесса приводят к снижению молекулярной массы полимера и расширению молекулярно-массового распределения. Изменение степени кристалличности и размеров ламелярных образований имеет немонотонный характер и определяется метеоусловиями в период экспонирования. Изменения интенсивности солнечного излучения, а также среднесуточных и сезонных температур окружающего воздуха в совокупности с химическими изменениями, протекающими в полимере при натурном экспонировании, приводят к появлению областей упорядоченных структур в аморфной фазе, в результате чего толщина аморфного пространства, обуславливающего пластичность материала, снижается. При этом напряжения в макромолекулярных цепях полимера, находящиеся в аморфной фазе повышаются настолько, что полимер демонстрирует поведение хрупкого материала.

DOI: 10.31857/S2308113923700572, EDN: QNOTKD

ВВЕДЕНИЕ

При климатическом старении в полимерах под действием тепла, света и кислорода воздуха происходят различные окислительно-радикальные цепные химические реакции [1–5]. Отмечается, что механизмы протекающих при старении реакций существенно зависят от таких факторов, как интенсивность ультрафиолетового излучения, температурные амплитуды, влажность, воздействие кислорода, атмосферные явления (туман, метели, пыльные бури), продолжительность воздействия положительных и отрицательных температур и т.д. [6–9].

В литературных источниках описаны многочисленные экспериментальные исследования по ускоренному старению полимерных материалов под воздействием высоких температур и при интенсивном УФ-облучении [10–15]. Результаты, представленные в указанных работах, всесторонне описывают механизмы протекающих в поли-

мерных материалах реакций, однако не позволяют судить о сроке службы изделий при эксплуатации в конкретных климатических условиях. В связи с этим существует необходимость проведения натурных исследований на специализированных испытательных полигонах, расположенных в климатических зонах, в которых планируется использование изделий из того или иного полимерного материала. Исследование механизмов охрупчивания под влиянием климатических факторов позволит дать оценку работоспособности материалов и разработать рецептуры полимерных композиционных материалов, обеспечивающих наибольшую надежность и долговечность изделий из них в заданных эксплуатационных условиях.

В настоящее время используется несколько методов качественного и количественного определения содержания продуктов старения в полимерных образцах. Высокоэффективным методом

Таблица 1. Свойства ПЭНД 273-83 (ТУ 2243-104-00203335-2005)

Показатель	Норма
Плотность, г/см ³	0.950–0.955
Показатель текучести расплава, г/10 мин (190°С, 5 кг)	0.40–0.65
Разброс ПТР в пределах партии, % не более	±10
Количество включений, шт., не более	5
Массовая доля золы, %, не более	0.04
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0.09
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	22.6
Прочность при разрыве, МПа, не менее	29.4
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	700

исследования деградации полимерных материалов является жидкостная хроматография [16, 17]. Однако, как правило, для количественного определения продуктов старения методом жидкостной хроматографии требуются специальные калибровочные модели полимеров, которые не всегда доступны и информативны. Один из новейших методов исследования деградации полимеров — наноиндентирование, заключающийся во вдавливание в поверхность образца специального инструмента — индентора. Авторы [18] ожидают, что этот метод будет иметь высокую совместимость с анализом характеристик на основе больших данных, который будет разработан в будущем.

В настоящее время наиболее эффективным и информативным методом изучения физико-химических процессов охрупчивания полимеров является ИК-спектроскопия [19]. Так, в работах [20, 21] были исследованы процессы деградации в зависимости от различных сценариев атмосферных воздействий на поверхность полиэтиленовых труб. Показано, что метод ИК-спектроскопии можно применять для количественного контроля этапов фотоокислительной деградации полимерных труб. В работах авторов данной статьи [22, 23] метод ИК-спектроскопии использовался для оценки эффективности различных стабилизирующих добавок при климатическом старении полиэтилена низкого давления.

В настоящей работе представлены результаты исследований полиэтилена марки 273-83 после натурального экспонирования в условиях очень холодного климата (ГОСТ 16350-80) на территории Якутска (Республика Саха (Якутия)). Для установления причин охрупчивания полимерный материал был исследован методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), определены физико-механические характеристики и показатель текучести расплава (ПТР) состаренных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служил полиэтилен марки 273-83 (Публичное акционерное общество “Казаньоргсинтез”) — композиция полиэтилена низкого давления, предназначенная для литьевого формования трубных изделий (труб, фитингов, газовых труб и т.д.), а также выдувного формования емкостей различного объема. Свойства ПЭНД марки 273-83 представлены в табл. 1.

Образцы в виде лент были изготовлены из гранулированного ПЭ методом экструзии на лабораторном пластикордере “Brabender PL2200” (Германия) при температуре 180°С и скорости вращения шнека 10–15 об/мин.

План климатических испытаний был составлен с учетом требований ГОСТ 9.708-83. Экспонирование осуществляли на открытом полигоне климатических испытаний “Якутск” (Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук Якутск). Продолжительность испытаний составляла 18 месяцев в период с 14 августа 2021 года по 14 января 2023 года с этапами выемки после 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18 месяцев экспонирования. Данные о суммарной солнечной радиации и температурах окружающего воздуха за период экспонирования отслеживались с использованием информационного источника [24].

Определение деформационных характеристик осуществляли по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2: 2012) на универсальной разрывной машине UTS20-K UTS Telesysteme (Германия). Плотность образцов оценивали методом гидростатического взвешивания в спирте по ГОСТ 15139-69 (ISO 1183) с применением аналитических весов “VIBRA HTR-220CE Shinko Denshi” (Япония).

Исследование химических изменений, протекающих в материале под воздействием естественных климатических факторов, проводили методом ИК-спектроскопии на приборе “Nicolet Protege 460 ESP” (США) снабженном приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой. Спектры регистрировали в

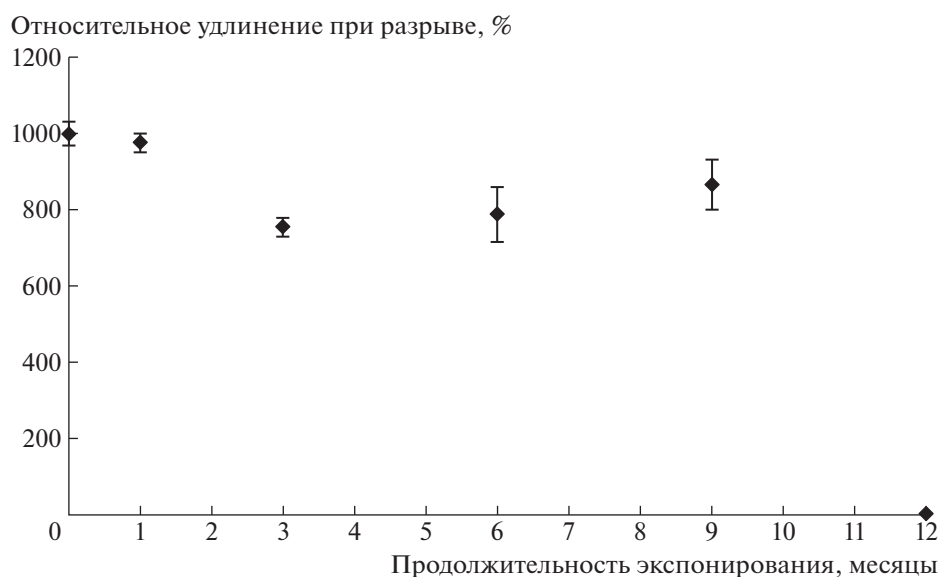


Рис. 1. Зависимость показателя удлинения при разрыве (%) от продолжительности экспонирования. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

диапазоне $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, с разрешением 2 см^{-1} . Количество сканирований для получения одного усредненного спектра составляло 32. Спектры обрабатывали в программе OMNIC.

Степень кристалличности, температуру и энтальпию плавления изучали методом ДСК на приборе “NETZSCH DSC 204 HP Phoenix” (Германия). Образцами служили вырезанные из экспонированных полимерных лент параллелепипеды размером $\approx 3.5 \times 3.5 \times 1.5\text{ мм}$ и массой $20 \pm 1\text{ мг}$. Для исследования использовали закрытые алюминиевые тигли. Нагревание осуществлялось в температурном диапазоне $40\text{--}180^\circ\text{C}$ со скоростью 20 град/мин при постоянной продувке измерительной ячейки калориметра газообразным азотом со скоростью потока 30 мл/мин .

Значения ПТР определяли на пластометре “XNR-400B” (Китай) по ГОСТ 11645-2021 (ISO 1133) при температуре 190°C и нагрузке 5 кгс (49.05 Н), интервал между отсечениями экструдата составлял 120 с , число отрезков — 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование механических характеристик образцов ПЭ после экспонирования на открытом испытательном полигоне показали, что наиболее чувствительным параметром, характеризующим степень деградации ПЭ при продолжительном воздействии солнечного излучения и перепадов температур, являются деформационные свойства. На рис. 1 представлены результаты определения относительного удлинения при разрыве в зависимости от продолжительности экспонирования.

После 12 месяцев экспонирования на открытом испытательном полигоне образцы ПЭ охрупчились, что не позволило получить из них образ-

цы-лопатки для проведения испытаний на разрывной машине. Видно, что экспонирование в течение 9 месяцев приводит к некоторому снижению исследуемого показателя, однако значение превышало допустимое согласно ТУ 2243-104-00203335-2005 значение (табл. 1). После 9 месяцев экспонирования образцы имеют хрупкий характер разрушения.

На рис. 2 приведен ИК-спектр ПЭ марки 273-83. Стандартный спектр ПЭ этой марки характеризуется наличием интенсивных полос поглощения при 2913 и 2847 см^{-1} , которые соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям метиленовых групп. Менее интенсивные дуплеты при 1472 и 1462 см^{-1} , а также 730 и 720 см^{-1} относятся к ножничным и деформационным колебаниям маятникового типа метиленовых групп соответственно. Указанные выше характеристические полосы являются стандартными для любой марки ПЭ. Отличительной чертой исследуемой марки ПЭ является наличие полос поглощения при 909 и 990 см^{-1} , которые соответствуют неплоским деформационным колебаниям C—H в концевой винильной группе, появление которой взаимосвязано с особенностями применяемого при синтезе метода полимеризации.

Исследования образцов методом ИК-спектроскопии после климатического экспонирования показали, что на спектрах в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ появляются характеристические полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы, в основном в кетонах, альдегидах (1712 см^{-1}) и сложных эфирах (1740 см^{-1}) (рис. 3). Причем, видно, что интенсивность данных полос возрастает с увеличением продолжительности воздействия естественных климатических факторов.

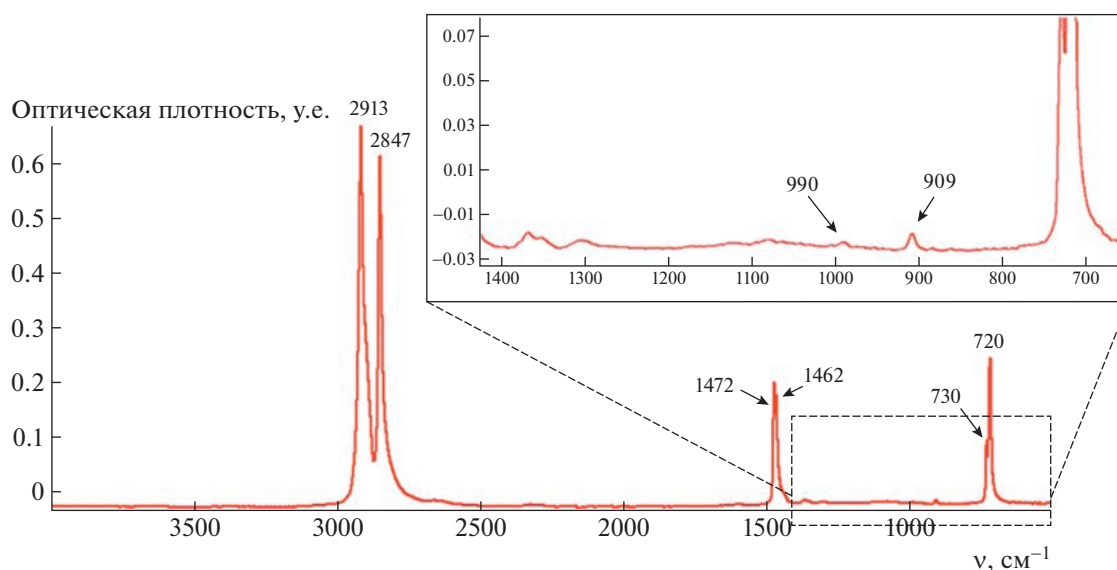


Рис. 2. ИК-спектр ПЭ марки 273-83.

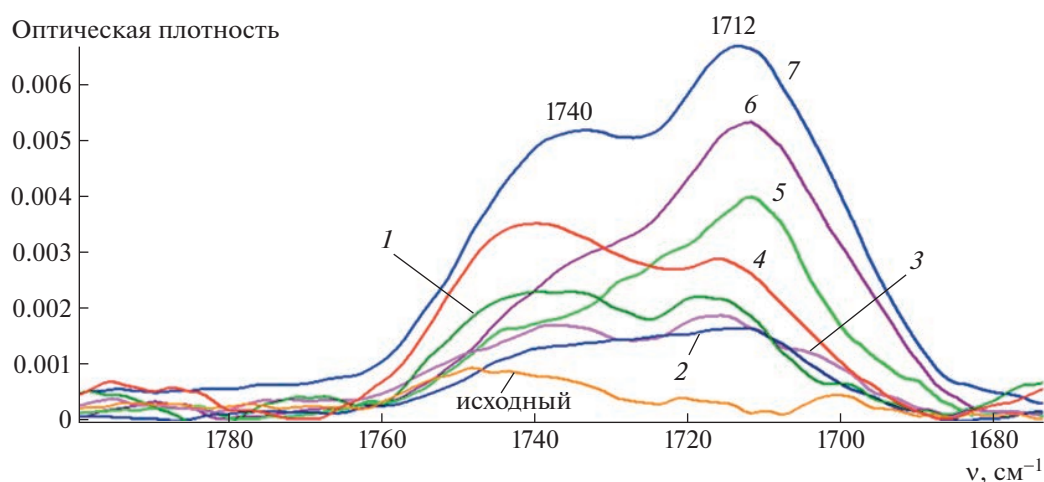


Рис. 3. ИК-спектры поверхностей образцов 273-83 после климатического экспонирования (фрагмент в диапазоне 1850–1650 см⁻¹). Продолжительность воздействия естественных климатических факторов 1 (1), 3 (2), 6 (3), 9 (4), 12 (5), 15 (6) и 18 месяцев (7).

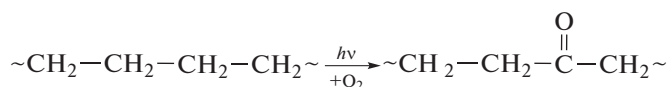
Также установлено, что с увеличением продолжительности экспонирования на поверхности образцов происходит изменение количества винильных групп (рис. 4).

Для количественной оценки образующихся при климатическом воздействии или имеющихся функциональных групп были рассчитаны карбонильный и винильный индексы:

$$C_I = A_{1712}/A_{1472} \quad \text{и} \quad V_I = A_{909}/A_{1472}, \quad (1)$$

где A_{1712} — оптическая плотность пика карбонильной группы в альдегидах или кетонах, A_{909} — опти-

ческая плотность пика, относящегося к деформационным колебаниям винильной группы, A_{1472} — оптическая плотность пика деформационных колебаний метиленовых групп. Результаты расчетов представлены на рис. 5. Видно, что с увеличением продолжительности натурального экспонирования количество карбонильных и винильных групп на поверхности образцов повышается. Рост количества карбонильных групп связан с протеканием окислительных процессов с участием кислорода воздуха, инициированных УФ-частью спектра солнечного излучения [25, 26]:



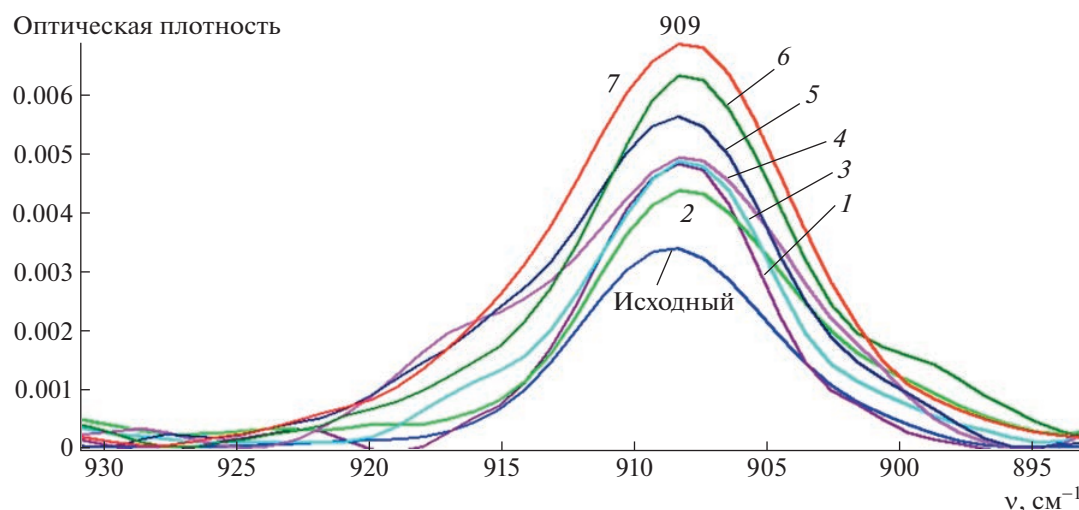


Рис. 4. Зависимость интенсивности “винильного” пика 909 см^{-1} от продолжительности климатического экспонирования (фрагмент ИК-спектра в диапазоне $930\text{--}890\text{ см}^{-1}$). Продолжительность воздействия естественных климатических факторов 1 (1), 3 (2), 6 (3), 9 (4), 12 (5), 15 (6) и 18 месяцев (7).

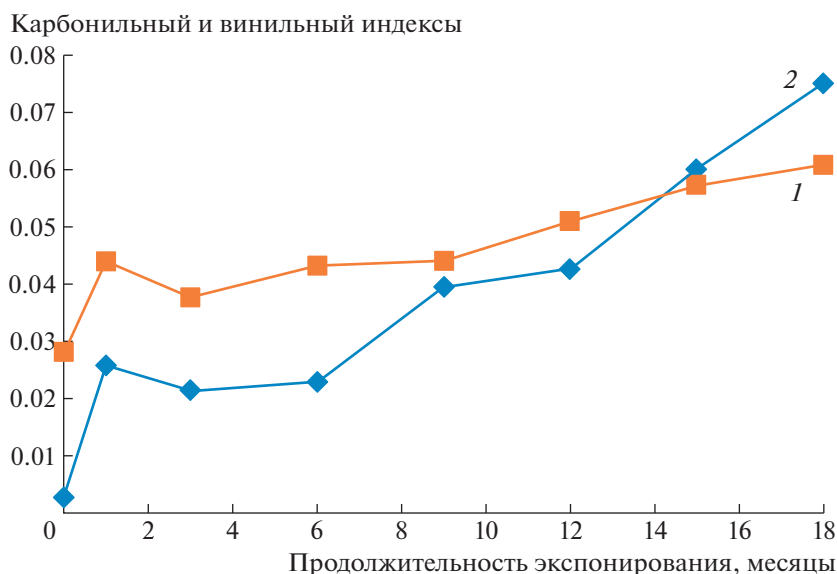
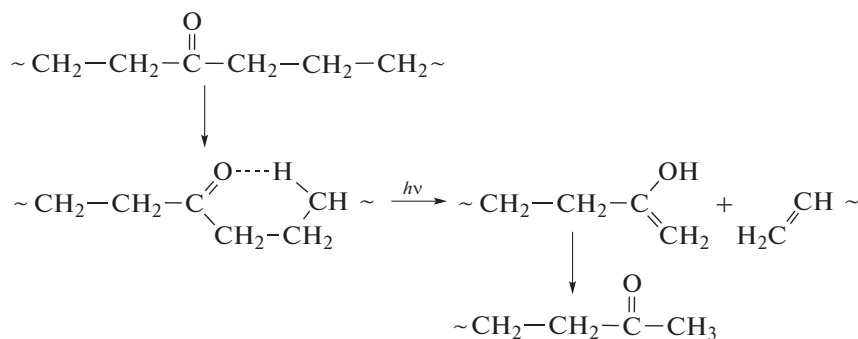


Рис. 5. Изменение значений винильного (1) и карбонильного (2) индексов в зависимости от продолжительности экспонирования.

Увеличение количества винильных групп происходит за счет протекания фотохимических реакций, которые сопровождаются разрывом цепи [27], что приводит к уменьшению молекулярной массы поли-

мера [28]. Реакция образования винильной группы (реакция Норриша II) протекает по следующему механизму:



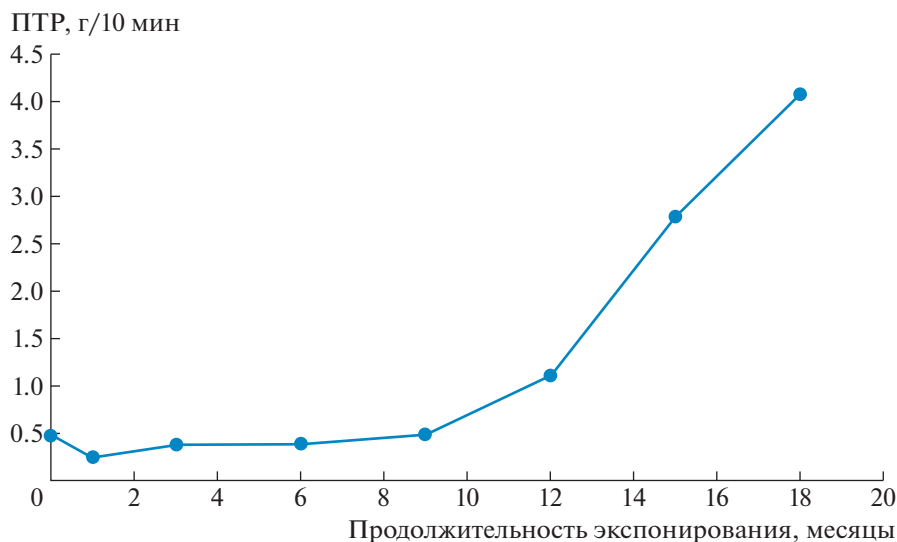
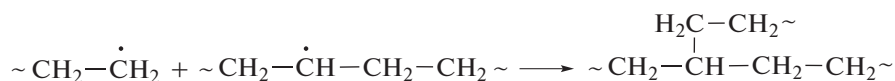


Рис. 6. Зависимость ПТР от продолжительности натурального экспонирования.

Химические изменения, происходящие на поверхности и в объеме экспонируемого ПЭ, вызывают изменение его физико-химических характеристик. В работе [29], показано, что изменение молекулярных характеристик полимера сказывается на реологии его расплава. Поскольку исследование методом ИК-спектроскопии показали, что при натурном экспонировании в материале протекают процессы, сопровождающиеся разрывом макромолекулярных цепей, что может сказаться на вязкости ПЭ, были проведены исследования ПТР экспонированных образцов ПЭ (рис. 6).

Согласно полученным данным, ПТР полимера после 1 месяца экспонирования снижается, в период с 3 до 9 ПТР полиэтилена незначительно возрастает. После 9 месяцев натурального экспонирования вязкость расплава снижается до 9 раз. Полученный результат свидетельствует о том, что на начальном этапе экспонирования в полимерном материале кроме окислительно-радикальных реакций, сопровождающихся разрывом макромолекулярных цепей, протекают процессы радикального сшивания:



Вероятно, в период с 3 до 9 месяцев экспонирования скорости протекания процессов сшивания и деструкции выравниваются. Резкое снижение ПТР после 9 месяцев натурального экспонирования указывает на резкое повышение скорости протекания процессов разрыва макромолекулярных цепей, приводящих к уменьшению молекулярной массы полимера и увеличению диапазона молекулярно-массового распределения. Аналогичные результаты отражены в работе [30].

В статье [31] напротив показано, что при УФ-облучении ПТР полиэтилена неуклонно уменьшается. Авторы также связывают снижение ПТР с протеканием процессов сшивания в результате фотодеградации. Полученное противоречие можно объяснить тем, что, во-первых, срок экспонирования образцов ПЭ в указанной работе состав-

лял 4.5 месяца и в материале не успели начаться ощутимые процессы деструкции макромолекул, сопровождающиеся значительным снижением молекулярной массы, что несомненно бы привело к повышению значений ПТР, и, во-вторых, тем, что испытаниям подвергалась другая марка ПЭ.

Структурные и химические изменения, протекающие в полимерах при различных типах физического воздействия, оказывают влияние на значения плотности. На рис. 7 представлены результаты исследования плотности ПЭ марки 273-83 в зависимости от продолжительности экспонирования.

Видно, что плотность исследуемого материала после 1–3 месяцев экспонирования снижается. В работе [32] показано, что образование пространственно-сшитой структуры приводит к сни-

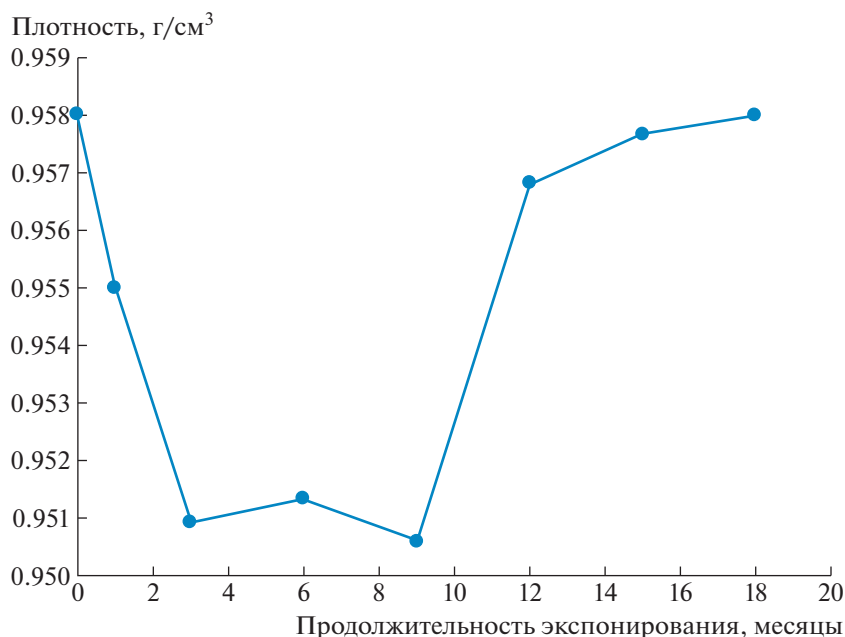


Рис. 7. Зависимость плотности ПЭ марки 273-83 от продолжительности натурального экспонирования.

жению плотности ПЭ. Авторы [33] в свою очередь отмечают, что зависимость показателя плотности от степени сшивания может быть различной и зависит от длины ответвлений полимерных цепей в зоне сшивания. Короткие ответвления легко структурируются, приводя к повышению плотности упаковки макромолекул и, напротив, длинные ответвления препятствуют протеканию процессов кристаллизации, что способствует аморфизации структуры и снижению плотности материала. Следует отметить, что в данном литературном источнике представлены результаты исследования после кристаллизации ПЭ из расплава, когда речь идет о фазовых переходах первого рода. При воздействии на материал естественных климатических факторов речь идет о фазовых переходах второго рода, когда структурированию подвергается прежде всего аморфная фаза полимера. Учитывая длительность воздействия достаточно высоких летних температур окружающего воздуха, а также протекание в материале конкурирующих процессов сшивания/деструкции в рассматриваемый период в материале начинают накапливаться структурные дефекты, снижающие способность материала к кристаллизации, что приводит к снижению плотности. С 3 до 9 месяцев экспонирования на графике зависимости плотности от продолжительности климатических испытаний наблюдается плато. Как уже отмечалось, на данном этапе, вероятно, скорости процессов сшивания и деструкции выравниваются и замедляются. Интен-

сификация процессов разрыва макромолекулярных цепей и уменьшение молекулярной массы в период с 12 до 18 месяцев экспонирования обеспечивают условия, при которых фазовые переходы второго рода также ускоряются, что приводит к вторичной кристаллизации и повышению плотности полимера.

Эффективным методом исследования структурных изменений, протекающих в полимерах при различных типах физического воздействия, является ДСК. В табл. 2 представлен ряд характеристик образцов ПЭ до и после экспонирования, полученных с использованием метода ДСК. Для понимания процессов, происходящих в материале при экспонировании, в табл. 2 приведены среднесуточные температуры за период экспонирования, а также суммарная солнечная радиация за отдельные периоды и за весь период экспонирования.

Известно, что старение ПЭ в строго контролируемых условиях под воздействием искусственного источника УФ-излучения приводит к постепенному росту степени кристалличности, как это показано в работах [34, 35]. При натурном экспонировании ПЭ марки 273-83 (табл. 2) изменение степени кристалличности в большей степени зависит от уровня суммарной солнечной радиации и среднесуточной температуры воздуха. В периоды, характеризующиеся низкими значениями температур и радиации, ПЭ кристаллизуется, с

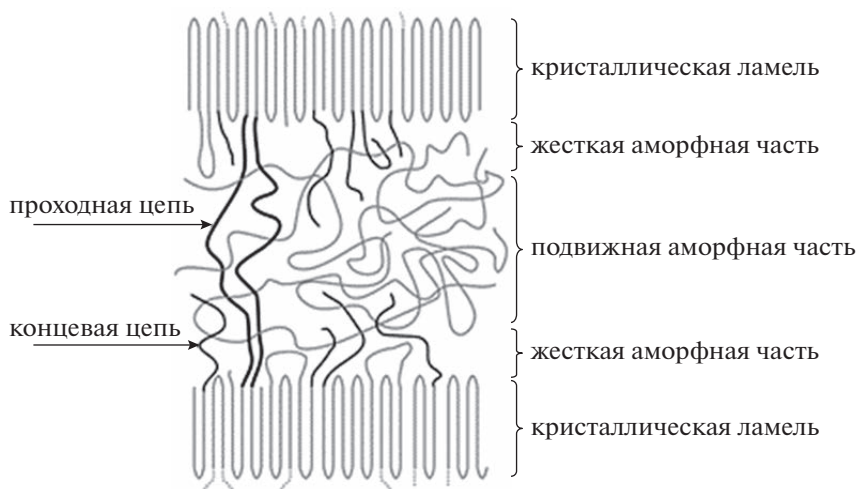
Таблица 2. Результаты исследования экспонированных образцов ПЭ методом ДСК в зависимости от метеоусловий

Период	Продолжительность экспонирования, месяцы	Среднесуточная температура воздуха за период экспонирования, °С	Суммарная солнечная радиация, МДж/м ²	Суммарная солнечная радиация за весь период экспонирования, МДж/м ²	Энтальпия плавления, Дж/г	Степень кристалличности α , %	$\Delta\alpha$, %	Температура плавления $T_{пл}$, °С	Толщина ламелей l_c , нм
Исх. (Июль 2021)	0	—	—	—	–192.7	65.8	—	138.6	20.0
Август, 2021 г	1	+20.3 (от +7 до +31)	450.1 (июль–август)	450.1	–193.8	66.1	+0.3	138.9	22.0
Октябрь, 2021 г	3	+7.5 (от +29 до –8)	519.5 (август–октябрь)	969.6	–176.7	60.3	–5.8	138.3	18.4
Январь, 2022 г	6	–27.8 (от +4 до –49)	108.0 (октябрь–январь)	1077.6	–205.0	70.0	+9.7	137.2	14.2
Апрель, 2022 г	9	–23.6 (от –43 до +4)	610.8 (январь–апрель)	1688.4	–195.1	66.6	–3.4	137.6	15.5
Июль, 2022 г.	12	+12.1 (от –11 до +34)	1753.7 (апрель–июль)	3442.1	–198.9	67.0	+0.4	139.3	25.2
Октябрь 2022 г.	15	+10.6 (от –7 до +35)	1004.1 (июль–октябрь)	4446.2	–182.3	62.2	–4.8	138.8	21.3
Январь, 2023 г	18	–29.4 (от +2 до –54)	113.0 (октябрь–январь)	4559.2	–211.0	72.0	+9.8	139.4	26.2

Примечание. α – степень кристалличности; $\Delta\alpha$ – изменение степеней кристалличности при переходе от одного этапа выемки к другому; $T_{пл}$ – температура плавления; l_c – толщина ламелей.

ростом интенсивности воздействия солнечного излучения и повышением температуры воздуха доля аморфной фазы увеличивается.

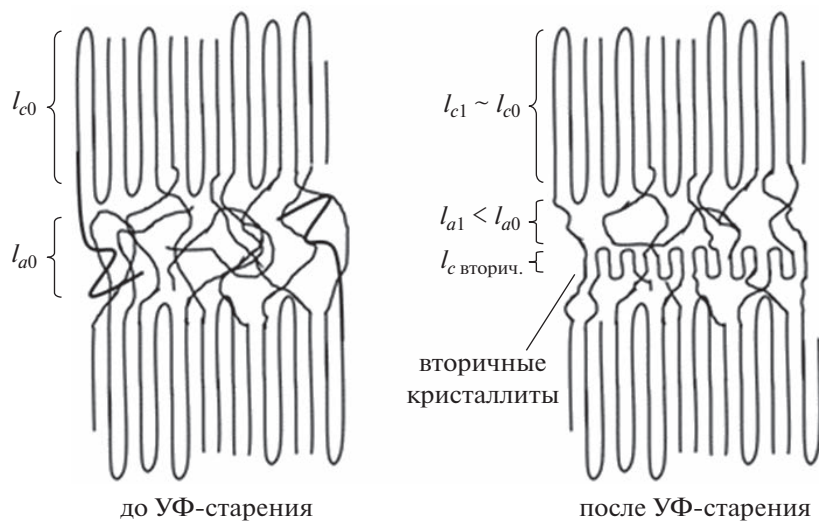
Ниже схематически представлена фазовая структура полукристаллических полимеров, включая ПЭ.



Упорядоченные ламели, состоящие из свернутых, упакованных цепей, составляют кристаллическую фазу, которая окружена беспорядочно переплетенными клубками полимерных цепей, составляющих аморфную фазу. Видно, что аморфная фаза имеет менее плотную упаковку по сравнению с кристаллической. Кроме того, аморфная фаза ПЭ неоднородна по толщине и подразделяется на подвижную и жесткую части. Пластич-

ность материала обусловлена деформацией преимущественно подвижной части аморфной области. Жесткая часть аморфной области, примыкающая к кристаллитам, характеризуется значительно меньшей подвижностью [36].

Ниже схематически представлено образование вторичных кристаллитов в аморфной области полимера при УФ-экспозиции ПЭ [27].



Здесь l_{c0} — толщина ламели до старения, l_{c1} — толщина ламели после старения, l_{a0} — толщина аморфного пространства до старения, l_{a1} — толщина аморфного пространства после старения, $l_{c \text{ втор.}}$ — толщина вторичных ламелей.

Повышение степени кристалличности ПЭ является следствием вторичной кристаллизации, которая инициируется в результате разрыва макромолекул при окислении, прежде всего в аморфной части, характеризующейся наименее плотной упаковкой, как это показано в работах [30,

34]. При этом в аморфной части полимера возникают новые зоны упорядочения, что приводит к уменьшению толщины аморфной фазы, прежде всего подвижной ее части, в результате чего пластичность снижается.

Протекание процессов рекристаллизации способствует изменению размеров надмолекулярных образований, в частности ламелей, образующих структурированную часть ПЭ. В табл. 2 представлены результаты расчета толщины ламелей в исследуемых образцах ПЭ в зависимости от продолжительности натурального экспонирования. Расчет выполнен с использованием уравнения Гиббса—Томсона [30] на основании значений температуры плавления (табл. 2), полученных при исследовании экспонированных материалов методом ДСК:

$$l_c = \frac{2T_{m0}W}{\rho_c \Delta H_{m0}} \frac{1}{T_{m0} - T_m}, \quad (2)$$

где ρ_c — плотность кристаллической фазы, г/см³; T_m — экспериментально определенная температура плавления, °С; T_{m0} — равновесная температура плавления, °С; ΔH_{m0} — энтальпия плавления ПЭ с кристаллическостью 100%, Дж/г; W — поверхностная энергия, мДж/м². Значения указанных выше параметров для ПЭ приведены в [37] и составляют: $T_{m0} = 142^\circ\text{C}$, $W = 70$ мДж/м², $\rho_c = 1000$ г/см³, $\Delta H_{m0} = 292$ Дж/г.

Видно (табл. 2), что толщина ламелярных образований до 9 месяцев экспонирования неуклонно снижается с небольшим повышением после 1 месяца экспонирования. Полученный результат может быть взаимосвязан с накоплением дефектов на поверхности и в объеме материала, вызванным химическими и структурными изменениями, происходящими при натурном экспонировании образцов ПЭ. Интенсификация процессов деструкции полимерных цепей после 12 месяцев экспонирования, приводящая к разрыву макромолекулярных цепей и появлению множества укороченных ответвлений, в свою очередь вызывает рост толщины ламелярных образований. Непрямолинейный характер изменения исследуемой величины после 12 месяцев экспонирования, вызван, вероятно, неоднородностью распределения температур окружающего воздуха в рассматриваемый период, что оказывает влияние на тепловую флуктуацию макромолекул в кристаллической фазе полимера и способность к упорядочению макромолекул в аморфной фазе. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами исследования физико-механических характеристик, плотности и ПТР образцов экспонированного ПЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной статье исследовано влияние воздействия климатических условий Республики Саха (Якутия) на структуру и физико-механические и технологические свойства ПЭ марки 273-83. Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что под воздействием естественных климатических факторов на поверхности образцов ПЭ протекают процессы окисления, которые сопровождаются разрывом макромолекулярных цепей, что приводит к изменению структуры полимера и уменьшению его молекулярной массы. Результаты исследования ПТР указывают на то, что кроме процессов разрыва макромолекулярных цепей в полимерном материале протекают конкурирующие реакции радикального сшивания. Показано, что с увеличением продолжительности экспонирования соотношение образующихся продуктов меняется, что свидетельствует о преобладании тех или иных процессов над другими. Изменение значений ПТР указывает на то, что на начальных этапах экспонирования в более заметной степени происходят процессы сшивания макромолекул, при этом наблюдается снижение значений данного показателя. Затем значения ПТР начинают постепенно повышаться, что свидетельствует о преобладании процессов деструкции макромолекулярных цепей над процессами сшивания. На основании данных ДСК рассчитана толщина ламелей, которая находится в хорошей корреляции с данными по плотности, удлинению при разрыве и ПТР экспонированных материалов. Установлено, что причиной охрупчивания образцов ПЭ является снижение молекулярной массы вследствие протекания процессов окисления и уменьшение сегментальной подвижности макромолекул в аморфной фазе при вторичной кристаллизации. Вторичная кристаллизация подразумевает появление областей упорядоченных структур в аморфной фазе, в результате чего толщина аморфного пространства, обуславливающего пластичность материала, снижается. При этом возникающие на поверхности и в объеме материала напряжения, а также накапливающиеся вследствие частой перестройки структурных элементов полимера дефекты приводят к охрупчиванию ПЭ.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 122011100162-9 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра “Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук” (грант № 13.ЦКП.21.0016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abdelhafidi A., Babaghayou I.M., Chabira S.F., Sebaa M. // *Procedia Soc. Behav. Sci.* 2015. V. 195. P. 2922.
2. Andradý A.L., Hamid S.H., Hu X., Torikai A. // *J. Photochem. Photobiol. B.* 1998. V. 46. P. 96.
3. Oliveira M.C.C. de, Diniz Cardoso A.S.A., Viana M.M., Lins V. de F.C. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 81. № 2. P. 2299.
4. Neiman M.B. // *Aging and Stabilization of Polymers.* Moscow: Science, 1964.
5. Emanuel N.M., Buchachenko A.L. *Chemical Physics of Molecular Destruction and Stabilization of Polymers.* Moscow: Science, 1988.
6. Kablov E.N., Startsev V.O. // *Russ. Metall. (Met.).* 2020. V. 2020. № 10. P. 1088.
7. Zha S., Lan H.-q., Lin N., Meng T. // *Polym. Degrad. Stab.* 2023. V. 208. P. 208.
8. Gong Y., Wang Sh.-H., Zhang Z.-Y., Yang X.-L., Yang Zh.-G., Yang H.-G. // *Polym. Degrad. Stab.* 2021. V. 194. P. 109752.
9. Freile-Pelegrín Y., Madera-Santana T., Robledo D., Vel-eva L., Quintana P., Azamar J.A. // *Polym. Degrad. Stab.* 2007. V. 92. № 2. P. 244.
10. Therias S., Rapp G., Masson C., Gardette J.-L. // *Polym. Degrad. Stab.* 2021. V. 183. P. 109443.
11. Rapp G., Tireau J., Bussiere P.-O., Chenal J.-M., Rousset F., Chazeau L., Gardette J.-L., Therias S. // *Polym. Degrad. Stab.* 2019. V. 163. P. 161.
12. Khelid N., Colin X., Audouin L., Verdu J., Monchy-Leroy C., Prunier V. // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. № 7. P. 1598.
13. Pickett J.E., Kuvshinnikova O., Sung L.-P., Ermi B.D. // *Polym. Degrad. Stab.* 2019. V. 166. P. 135.
14. Weon J.-Il. // *Polym. Degrad. Stab.* 2010. V. 95. № 1. P. 14.
15. Babkina N.V., Kosyanchuk L.F., Todosiichuk T.T., Kozak N.V., Menzheres G.Y., Nesterenko G.M. // *Polymer Science A.* 2012. V. 54. № 2. P. 125.
16. Озеров Д.С., Лапуков П.В., Баранцева М.Ю., Пахомова А.А., Мухамедиева Л.Н. // Сб. тр. конф. "Климат-2021: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы". М., 2021. С. 246.
17. Leonard M., Ver V. // *J. Chromatogr. Sci.* 1999. V. 37. P. 486.
18. Zha S., Lan H.-Q., Lin N., Liu Yu., Meng T. // *J. Mater. Res. Technol.* 2023. V. 24. P. 3383.
19. Bredács M., Kanatschnig E., Frank A., Oreski G., Pinter G., Gergely S. // *Polym. Degrad. Stab.* 2023. V. 212. P. 110345.
20. Maria R., Rode K., Brüll R., Dorbath F., Baudrit B., Bastian M., Brendlé E. // *Polym. Degrad. Stab.* 2011. V. 96. № 10. P. 1901.
21. Maria R., Rode K., Schuster T., Geertz G., Malz F., Sannoria A., Oehler H., Brüll R., Wenzel M., Engelsing K., Bastian M., Brendlé E. // *Polymer.* 2015. V. 61. P. 131.
22. Федоров А.Л., Петухова Е.С., Аргунова А.Г. // Сб. тр. Всеросс. конф. "Климат-2022: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы". М., 2022. С. 109.
23. Petukhova E.S., Fedorov A.L. // *Procedia Structural Integrity Part of special issue: IX Eurasian Symposium on the problems of strength and resource in low climatic temperatures (EURASTRENCOLD-2020).* 2020. V. 30. P. 105.
24. Архив метеоусловий [Электронный ресурс]. URL: <https://rp5.ru>.
25. Gardette M., Perthue A., Gardette J.-L., Janecska T., Földes E., Pukánszky B., Therias S. // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 98. № 11. P. 2383.
26. Denisov E.T. // *Kinetics of Homogeneous Chemical Reactions.* Moscow: High School, 1988.
27. Kamalian P., Khorasani S.N., Abdolmaleki A., Karevan M., Khalili Sh., Shirani M., Neisiany R.E. // *J. Polym. Eng.* 2020. V. 40. № 2. P. 181.
28. Hsu Yu.-Ch., Weir M.P., Truss R.W., Garvey C.J., Nicholson T.M., Halley P.J. // *Polymer.* V. 53. № 12. P. 2385.
29. Abbas-Abadi M.S., Haghighi M.N., Yeganeh H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 126. № 5. P. 1739.
30. Rodriguez A.K., Mansoor B., Ayoub G., Colin X., Benzer-ga A.A. // *Polym. Degrad. Stab.* 2020. V. 180. P. 109185.
31. Becerra A.F.C., D'Almeida J.R.M. // *Polym. Polym. Compos.* 2017. V. 25. № 5. P. 327.
32. Seunggun Yu., Cheolmin P., Soon Man H., Chong Min K. // *Thermochim. Acta.* 2014. V. 583. P. 67.
33. Liu Ya., Sun J., Chen Sh., Sha J., Yang J. // *Thermochim. Acta.* V. 713. P. 179231.
34. Yusuke H., Takumitsu K., Kento T., Toshio I., Koh-hei N. // *Polym. Degrad. Stab.* 2018. V. 150. P. 67.
35. Czarnecka-Komorowska D., Chandra S., Kopeć B., Borowski J., Garbacz T. // *J. Adv. Sci. Technol. Res.* 2022. V. 16. № 4. P. 38.
36. Wietzke S., Jansen C., Reuter M., Jung T., Hehl J., Kraft D., Chatterjee S., Greiner A., Koch M. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. № 2. P. 022901.
37. Van Krevelen D.W. // *Properties of Polymers Correlations with Chemical Structure.* London; New York: Elsevier, 1972.