

Выводы

1. Исследовано влияние меркаптанов на молекулярный вес и молекулярно-весовое распределение полиметилметакрилата.
2. Введение меркаптанов приводит к снижению молекулярного веса и уменьшению полидисперсности полиметилметакрилата, образовавшегося в начальной стадии полимеризации.
3. При полимеризации метилметакрилата с добавкой меркаптанов гель-эффект смещается в область более высоких конверсий.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
27 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. O'Brien, F. Gornick, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 4757, 1955.
2. F. Friksen, Acta chem. scand., **10**, 378, 1956.
3. В. М. Беляев, С. В. Смирнова, Э. Е. Иванова, В. Ф. Казанская, Высокомолек. соед., **11**, 489, 1969.
4. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксп. и теорет. физики, **26**, 354, 1954.
5. C. V. Schulz, G. Hargorth, Makromolek. Chem., **1**, 106, 1947.
6. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
7. S. C. Bevington, H. W. Melville, R. P. Taylor, J. Polymer Sci., **14**, 463, 1953.

УДК 541.64:536.4

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Ж. Д. Павлова, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов

Метод радиационного модифицирования позволяет значительно улучшать эксплуатационные свойства полиэтилена: после облучения оптимальной дозой он сохраняет формуустойчивость до температуры химического разложения. Термостабилизированный облученный полиэтилен сохраняет удовлетворительные эксплуатационные свойства после старения на воздухе при 200, 175 и 150° в течение 100—150, 750—800 и 8000—10 000 час. соответственно [1].

Изменение теплостойкости связано с изменением химической структуры полиэтилена при действии облучения — в первую очередь с возникновением поперечных связей. Так как в процессе облучения в полиэтилене происходит накопление свободных радикалов, изменение ненасыщенности, образование третичных и четвертичных атомов углерода, то термодеструкция облученного полиэтилена должна иметь особенности по сравнению с термодеструкцией необлученного полимера.

Известно, что термическая деструкция винильных полимеров — свободно-радикальный цепной процесс [2—4].

В [5, 6] показано, что характер поведения полимера при термодеструкции связан с числом и длиной боковых цепей. Для линейных полимеров характерны закономерности процесса деструкции со случайными разрывами цепи [7, 8]. В случае разветвленных полимеров наблюдали систематические отклонения от теории случайного разрыва [6, 7, 9]. Изучение частично деструктированных образцов полиэтилена методом ИК-спектроскопии [5] показало, что наиболее вероятен разрыв цепи вблизи точек разветвлений.

Влияние разветвлений заключается в уменьшении термической стабильности полимера, так как связи C—C, присоединенные к третичному или четвертичному углеродным атомам, являются более слабыми. Кроме того, разветвления уменьшают межмолекулярную передачу цепи за счет увеличения внутримолекулярной [10, 11].

Цель данной работы — исследование влияния изменений, возникших в структуре цепи полиэтилена при действии облучения, на термостабильность этого полимера.

Экспериментальная часть

Скорость деструкции исследовали по изменению веса образца при заданной температуре с помощью пружинных микровесов с вольфрамовой пружиной. Вольфрамовая пружина не обладала остаточной деформацией. Вес образца полимера — 9—10 мг, что исключало разбрзгивание при нагревании. Кварцевую чашечку с образцом подвешивали на пружину и откачивали воздух из прибора до давления 10^{-4} мм. Печь отдельно нагревали до температуры пиролиза, затем медленно надвигали на пробирку с образцом. Термопара для замера температуры пиролиза находилась около чашки с образцом. Нуль-положения вольфрамовой пружины отмечали с помощью категометра КМ-6, когда температура образца поднималась до заданной температуры. Объектом исследования был нестабилизированный полиэтилен низкой плотности. Образцы облучали в атмосфере гелия при комнатной температуре на источнике Co^{60} в диапазоне доз 1—300 Мрад (мощность дозы 300 рад/сек).

Результаты и их обсуждение

Для образцов полиэтилена, облученного разными дозами, были измерены скорости выделения летучих продуктов. На рис. 1 представлены кинетические кривые деструкции при 390° . На начальной стадии деструкции идет с высокой скоростью, но при некоторой глубине превращения, характерной для данной дозы облучения, скорость уменьшается. Подобная закономерность в изменении кинетики деструкции получена также для температуры 400 и 410° .

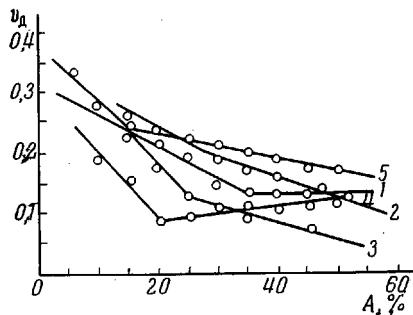


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости деструкции v_d при 390° от глубины деструкции (A). Доза облучения, Мрад: 1 — 10; 2 — 25; 3 — 50; 4 — 100; 5 — 300

Рис. 2. Зависимость глубины превращения в точке перегиба (B) от дозы облучения (390°)

Рис. 3. Зависимость энергии активации газовыделения E от дозы облучения

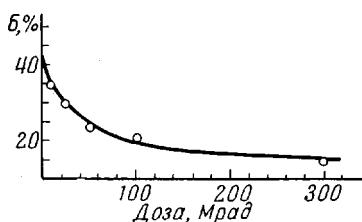


Рис. 2

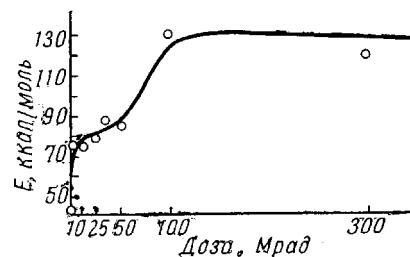


Рис. 3

Показано, что положение точки перегиба на кинетической кривой деструкции зависит от дозы облучения (рис. 2). На основании этого можно предположить, что процесс деструкции на первой стадии связан с радиационно-химическими изменениями в структуре полимера, а именно, с появлением в результате облучения попечных связей.

Сдвиг точки перегиба с ростом дозы в сторону меньшей глубины превращения можно объяснить тем, что разветвления, представляющие слабые места при деструкции, участвуют в радиационном сшивании или отщепляются в процессе облучения [12, 13]. В этом случае разветвленность полимера при больших дозах уменьшается, а оставшиеся разветвления отщепляются при термодеструкции в первую очередь.

В пользу этого предположения свидетельствует рост энергии активации газовыделения с увеличением дозы облучения. Энергию активации рассчитывали по скорости выделения летучих продуктов при трех различных температурах по уравнению Аррениуса (рис. 3).

Наблюдаемое увеличение энергии можно объяснить следующими причинами. Во-первых, в сшитом полиэтилене должен резко проявляться эффект клетки Франка — Рабиновича: радикалы с большей вероятностью будут рекомбинировать, обрывая кинетическую цепь, возникшую при термодеструкции. Этот эффект будет тем больше, чем больше доза облучения, т. е. плотность сшивания.

Во-вторых, в разветвленных полимерах дефектными областями, в которых происходят радиационно-химические процессы, являются разветвления. Доказательством отрыва разветвлений при радиолизе является выделение соответствующих газообразных продуктов [12]. Кроме этого, уменьшение разветвленности при действии облучения можно объяснить тем, что разветвления, увеличивая контакт между макромолекулами, способствуют эффективному радиационному межмолекулярному сшиванию и сами расходуются в ходе этого процесса [13].

Таким образом, радиационно-химические процессы в разветвленных полимерах способствуют уменьшению количества разветвлений. Это и приводит к тому, что энергия активации газовыделения при термодеструкции с ростом дозы облучения увеличивается.

Выводы

Рассчитаны энергии активации газовыделения для полиэтилена низкой плотности, облученного разными дозами. Показано, что с ростом дозы облучения энергия активации газовыделения увеличивается.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, Р. Г. Брагинский, Радиационная химия и кабельная техника, Атомиздат, 1968.
2. R. Simha, L. A. Wall, P. J. Blatz, J. Polymer Sci., 5, 615, 1950.
3. H. H. Jellinek, Degradation of vinyl polymers, N. Y., 1955.
4. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
5. W. G. Oakes, R. B. Richards, J. Chem. Soc., 1949, 2929.
6. L. A. Wall, S. L. Madorsky, D. W. Brown, S. Straus, R. Simha, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3430, 1954.
7. L. A. Wall, S. Straus, J. Polymer Sci., 44, 313, 1960.
8. С. Е. Бреслер, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Высокомолек. соед., 2, 130, 1960.
9. R. Simha, J. Chem. Phys., 24, 796, 1956.
10. L. A. Wall, R. E. Florin, J. Res., Nat. Bur. Standards, 60, 451, 1958.
11. T. E. Davis, R. L. Tobias, E. B. Peterli, J. Polymer, Sci., 56, 485, 1962.
12. R. M. Kamath, A. Barlow, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2023, 1967.
13. Г. Г. Джигбашвили, Диссертация, 1969.