

УДК 541(15+64)

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОГО СПИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА
В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

*В. П. Гордиенко, Н. Т. Картель, К. А. Супруненко,
В. Н. Дорошенко, А. М. Кабакчи*

Изучено радиационное спшивание ПЭ низкой плотности, содержащего дисперсные окислы кремния и титана в широком интервале концентраций при поглощенных дозах 5–200 Мрад. Выявлено сенсибилизирующее действие малых концентраций введенных добавок на образование радикалов в облученном полимере. Межмолекулярное спшивание при облучении кристаллизующихся полимеров в гетерогенной системе зависит от изменения концентрации радикалов в полимере и степени его упорядоченности.

Радиационно-химическое модифицирование полимеров, и ПЭ в частности, является одним из эффективных методов направленного регулирования их структуры и свойств [1–4]. Известно, что свойства облученного ПЭ в основном определяются степенью его спшивания, которая в большой мере зависит от надмолекулярной организации полимера во время облучения [2–5]. Введение в кристаллизующийся полимер дисперсных частиц, отличающихся по природе от полимера, приводит к изменению его надмолекулярной организации [6]. Радиационное спшивание полимеров в гетерогенных системах до сих пор практически не изучено. Поэтому представляет интерес выяснение основных закономерностей спшивания под влиянием ионизирующего излучения типичного кристаллизующегося полимера, содержащего твердые дисперсные частицы. Полимер, в котором равномерно распределены твердые дисперсные частицы другой природы, представляет собой наиболее общую модель гетерогенной системы.

Объектом исследования служил полиэтилен низкой плотности (ПЭ) марки 15802-020. Гетерогенность ПЭ создавали введением в полимер высокодисперсной двуокиси кремния (аэросил марки А-175) с удельной поверхностью $s=175 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц $\sim 200 \text{ Å}$, а также двуокиси титана рутильной формы с $s=5–7 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц $<1 \text{ мкм}$. Выбор добавок был обусловлен различием природы поверхности указанных окислов и тем, что введенные частицы приводят к изменению структуры полимера [7, 8].

Изменение степени гетерогенности полимера варьировали концентрацией введенных добавок. Для аэросила диапазон использованных концентраций составлял 0,1–4,1 об.%, для двуокиси титана — 0,1–17,8 об.%. Увеличение концентрации окислов выше указанных пределов приводит к образованию агрегатов дисперсных частиц ($8–10 \text{ мкм}$) в среде полимера, в особенности в случае аэросила, и к неоднородности гетерогенной системы.

Введение дисперсных окислов в расплав ПЭ осуществляли на пластографе Брандера при 160° . Однородность композиций оценивали по величине среднего квадратичного отклонения распределения дисперсных частиц в полимере [9]. В данном случае эта величина находилась в пределах 0,86–0,89, что свидетельствует о достаточной однородности гетерогенных систем.

Полимер и образцы для исследования, приготовленные горячим прессованием в виде пластинок толщиной 1 мм, соответствовали ГОСТ 16337-70. Спшивание ПЭ проводили облучением образцов на ускорителе электронов ЭЛТ-1,5 при мощности дозы 1 Мрад/сек на воздухе. Температура при облучении не превышала 60° . Все параметры в облученных системах приведены к дозам, поглощенным полимером; интервал по-

глощенных доз — 5—200 Мрад. Устранение послерадиационных эффектов, возникающих в результате присутствия свободных радикалов в полимере [10], осуществляли нагреванием образцов после облучения [11] при 130° в течение 1,5 мин.

Степень сшивания ПЭ в зависимости от поглощенных доз оценивали по содержанию гель-фракции. Для определения этой величины использовали методику [12], согласно которой измельченные образцы обрабатывали кипящим толуолом в закрытых металлических перфорированных цилиндрах в течение 48 час., затем вакуумировали при 70° для удаления следов растворителя. Величину гель-фракции пересчитывали на чистый полимер.

Концентрацию радикалов в облученном ПЭ в зависимости от содержания дисперсных окислов определяли методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1301. При обработке спектров использовали специальную номограмму для двойного интегрирования линий сигнала ЭПР [13]. Этalonом сравнения служил Mn^{2+} в решетке MgO .

Влияние аэросила и двуокиси титана на структуру ПЭ изучали рентгенографическим методом с помощью сцинтилляционного дифрактометра УРС-50 ИМ. По известным методикам [14] определяли средние размеры кристаллитов L_{110} в направлении, перпендикулярном оси молекулярных цепей, и степень кристалличности полимера χ .

На рис. 1 показано изменение содержания гель-фракции ПЭ в зависимости от концентрации аэросила и двуокиси титана при различных поглощенных дозах.

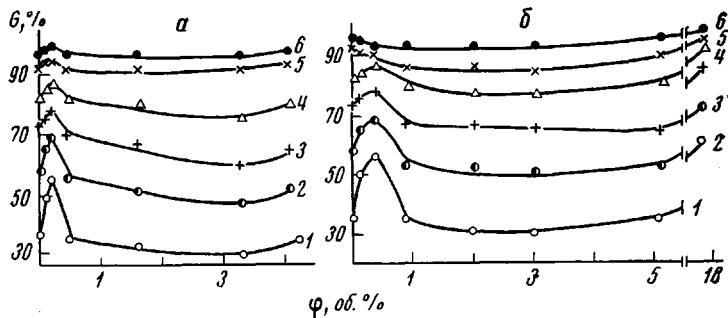


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции ПЭ G от концентрации φ аэросила (а) и двуокиси титана (б) при поглощенных дозах 5 (1); 10 (2); 20 (3); 50 (4); 100 (5) и 200 Мрад (6)

щенных дозах. Видно, по сравнению с исходным ПЭ наблюдается увеличение содержания гель-фракции для полимера, содержащего или очень малые концентрации окислов (SiO_2 — до 0,2; TiO_2 — до 0,4 об. %), или достаточно большие ($TiO_2 > 5,5$ об. %). Причем такая зависимость наиболее ярко выражена для поглощенных доз до 50 Мрад. С увеличением поглощенной дозы указанные эффекты нивелируются.

В пределах концентраций аэросила 0,5—3,5 об. % и двуокиси титана 1—4,5 об. % содержание гель-фракции ПЭ находится ниже, чем у исходного полимера для всех поглощенных доз в интервале 5—200 Мрад (рис. 1).

Таким образом, при сравнимых поглощенных дозах наиболее спитым является полимер, имеющий или очень малую, или достаточно большую степень гетерогенности. Такое положение становится объяснимым, если предположить, что на радиационное сшивание полимера оказывают влияние несколько конкурирующих факторов. К таким факторам, по-видимому, следует отнести концентрацию образующихся радикалов и степень структурной упорядоченности ПЭ при облучении различных по гетерогенности полимерных систем.

На рис. 2 приведена зависимость концентрации аллильных радикалов облученного ПЭ от содержания в полимере аэросила и двуокиси титана. Заметим, что при облучении всех образцов ПЭ в условиях, описанных выше, фиксировали известный спектр ЭПР радикалов аллильного типа [15, 16]. Из рис. 2 видно, что небольшие добавки аэросила (до 0,3 об. %) и двуокиси титана (до 0,5 об. %) эффективно влияют на увеличение концентрации аллильных радикалов в облученном ПЭ. Дальнейшее увеличе-

ние степени гетерогенности полимерной системы для обоих окислов (до 4 об. %) приводит к снижению концентрации радикалов ПЭ. Сходная в основном зависимость концентрации аллильных радикалов в облученном ПЭ от содержания окислов различной природы свидетельствует о том, что изменение концентрации радикалов должно быть обусловлено главным образом физическими процессами.

Увеличение концентрации радикалов в области малых добавок аэросила и двуокиси титана, очевидно, связано с усилением процесса радиолиза на границе раздела полимер — субстрат за счет обмена энергии между компонентами системы [17]. Кроме того, возможна сенсибилизация радикалов полимера продуктами радиолиза введенных окислов [18]. При дальнейшем увеличении содержания аэросила и двуокиси титана сенсибилизирующее влияние окислов на образование радикалов полимера может подавляться увеличением степени структурной упорядоченности ПЭ. Как известно, увеличение степени кристалличности [19] и периода складывания макромолекул в кристаллитах [20] ПЭ приводит к понижению концентрации радикалов в полимере.

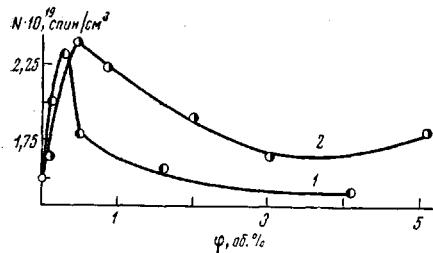


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость концентраций аллильных радикалов N облученного ПЭ (30 Мрад) от содержания аэросила (1) и двуокиси титана (2)

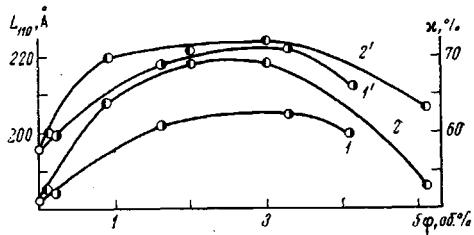


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость размеров кристаллитов L_{110} (1, 2) и степени кристалличности x ПЭ (1', 2') от концентрации аэросила (1, 1') и двуокиси титана (2, 2')

Для большинства кристаллизующихся полимеров [21], как и в данном случае (рис. 3), введение твердых дисперсных частиц в сравнительно небольших концентрациях (до 2 об. %) сопровождается увеличением степени кристалличности и размеров кристаллитов полимера. Это связано с более благоприятными условиями кристаллизации полимера при небольшой степени гетерогенности системы [21]. При дальнейшем увеличении концентрации дисперсных субстратов указанные параметры проходят через максимум (для исследуемых систем при 3 об. %), а затем уменьшают свои значения (рис. 3), иногда вплоть до аморфизации полимера [22]. Такое изменение степени кристалличности и размеров кристаллитов полимеров при увеличении гетерогенности системы связано с тем, что дисперсные частицы в малом количестве действуют как инициаторы кристаллизации [6, 21], а большое количество твердого субстрата приводит к подавлению кристаллизации полимера [21, 22]. Таким образом, в гетерогенных системах облучению подвергается полимер с различной степенью упорядоченности, что находит свое отражение в изменении концентрации радикалов и в конечном счете приводит к различию в степени спшивания ПЭ.

Повышение степени спшивания облученного ПЭ при небольшом содержании аэросила и двуокиси титана совпадает с повышенной концентрацией радикалов полимера (рис. 1, 2). Понижение содержания гель-фракции в ПЭ, содержащем 0,5–3,5 об. % аэросила и 1–4,5 об. % двуокиси титана, может быть связано как с понижением концентрации радикалов облученного полимера, так и с изменением соотношения межмолекулярного и внутримолекулярного спшивания. Было показано, что межмолекулярные связи в облученном кристаллизующемся полимере образуются в основном

в дефектных неупорядоченных областях полимера, а более регулярная упаковка полимерных молекул способствует образованию преимущественно внутримолекулярных связей с появлением циклических структур. В то же время на содержание гель-фракции в облученном полимере влияют только межмолекулярные связи. Эти положения подтверждаются в данной работе для гетерогенной полимерной системы. Наибольшая степень упорядоченности ПЭ, содержащего 1,0–3,5 об. % дисперсных окислов (рис. 3), соответствует наименьшей степени межмолекулярного спшивания полимера (рис. 1).

Понижение степени упорядоченности ПЭ, содержащего выше 3,5 об. % дисперсных частиц (рис. 3), сопровождается увеличением степени межмолекулярного спшивания полимера (рис. 1). При этом для облученного ПЭ, содержащего двуокись титана, наблюдается также некоторое повышение концентрации аллильных радикалов (рис. 2).

Таким образом, изменение степени гетерогенности ПЭ регулирует спшивание в полимере за счет изменения концентрации радикалов, а вследствие повышения или понижения степени упорядоченности ПЭ меняется соотношение между внутримолекулярным и межмолекулярным спшиванием в облученном полимере. В кристаллизующемся полимере, имеющем большую степень гетерогенности, а значит малую степень упорядоченности [22], должно преобладать межмолекулярное спшивание, что подтверждается значительным увеличением содержания гель-фракции в облученном ПЭ, содержащем 17,8 об. % двуокиси титана (рис. 1).

Управление спшиванием кристаллизующегося полимера при изменении степени гетерогенности системы становится малоэффективным при поглощенных дозах, превышающих 50 Мрад. Это может быть связано с тем, что при увеличении поглощенной дозы различие в числе поперечных связей в упорядоченной и неупорядоченных областях уменьшается; концентрация межмолекулярных связей в неупорядоченных областях полимера становится достаточно большой, и действие дисперсных частиц введенных окислов оказывается незначительно.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
5 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
2. Ф. А. Махлис, Радиационная физика и химия полимеров, Атомиздат, 1972.
3. Э. Э. Финкель, Р. П. Брагинский, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 186.
4. А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, «Химия», 1969.
5. Г. Г. Джигбашвили, Н. А. Словохотова, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А13, 1087, 1971.
6. В. А. Каргин, Сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 7.
7. Д. Ф. Кааган, М. С. Акутин, В. М. Южин, Б. Н. Артеменко, Высокомолек. соед., Б13, 28, 1971.
8. М. С. Акутин, Г. М. Озеров, В. А. Каргин, Пласт. массы, 1966, № 12, 32.
9. Д. М. Мак-Кельви, Переработка полимеров, «Химия», 1965, стр. 323.
10. Е. J. Lawton, R. S. Powell, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., 32, 277, 1958.
11. D. T. Turner, J. Polymer Sci., B1, 101, 1963.
12. R. Kitamaru, L. Mandelkern, K. Faton, J. Polymer Sci., A2, 5, 1964.
13. В. А. Толкачев, А. И. Михайлов, Приборы и техника эксперимента, 1964, № 6, 95.
14. М. А. Мартынов, К. А. Вылежагина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
15. А. Г. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1182, 1959.
16. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
17. О. П. Верхградский, Диссертация, 1972.
18. К. А. Супруненко, Диссертация, 1970.
19. A. Charlesby et al., Proc. Roy. Soc., A262, 207, 1961.
20. N. Kusimoto, T. Yamamoto, M. Takayanagi, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1173, 1971.
21. В. П. Соломко, Диссертация, 1971.
22. Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., А10, 2662, 1968.
23. T. Kawai, A. Keller, Phil. Mag., 12, 657, 1965.