

ной кислотой. Характер этих изменений зависит от способа удаления моноэтаноламина из целлюлозы.

Для препарата, активированного моноэтаноламином с последующей нейтрализацией уксусной кислотой и промывкой водой (рис. 1, г — е), наблюдается нарушение упаковки структурных элементов во вторичной стенке волокна, что обусловлено, очевидно, эффектом межфибриллярного набухания.

В тех случаях, когда вытеснение моноэтаноламина осуществлялось смесью растворителей (метанол — хлороформ — гептан или метанол — ацетон — гептан) с предварительной нейтрализацией уксусной кислотой эффект межфибриллярного разрыхления выражен еще более отчетливо (рис. 2). В этом случае имеет место «инклюзия» целлюлозы (гептан закрепляет изменения в целлюлозе, вызванное обработкой моноэтаноламином).

При изучении таких образцов видно заметное изменение характера фрагментации целлюлозы по сравнению с предыдущими образцами; также наблюдается разупорядочение микрофибрилл, нарушение формы их взаимного расположения. На поперечных срезах этих препаратов четко видна расслоенная структура целлюлозы.

Таким образом, исследования надмолекулярной структуры целлюлозы, обработанной моноэтаноламином, показали, что при этом имеет место эффект межфибриллярного набухания, сопровождающийся нарушением упаковки структурных элементов.

Установлено, что характер структурного превращения целлюлозы в значительной степени зависит от способа вытеснения МЭА после активации.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
14 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962.
2. С. А. Кадырова, Е. И. Беренштейн, Б. И. Айходжаев, Узб. химич. ж., 1973, № 5, 46.
3. Х. У. Усманов, К. Х. Разиков, Световая и электронная микроскопия структурных превращений хлопка, ФАН, 1974.
4. C. I. Malm, Industr. Engng Chem., 49, 763, 1957.

УДК 541 (64 + 15) : 539.3

О ДЕРЖАЩИХ НАГРУЗКУ ЦЕПЯХ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ, СПИТОМ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. Г. Сирота, А. П. Верховец, Л. Е. Утевский

При рассмотрении прочностных свойств аморфно-кристаллических полимеров, в частности ПЭ, существенная роль отводится держащим нагрузку сегментам макрочепей в аморфных участках [1—4]. Полагают, что сопротивление разрушению, происходящему в межкристаллитных аморфных участках при растяжении образца, возрастает с увеличением доли распрямленных и воспринимающих нагрузку цепей. Такие несущие нагрузку цепи обеспечивают силы взаимосвязи между кристаллитами.

С увеличением доли несущих нагрузку («держащих») цепей, по-видимому, связано возрастание прочности, стойкости к растрескиванию и сни-

жение температуры хрупкости в результате радиационно-химического сшивания ПЭ [4, 5]. Однако до сих пор не было экспериментальных данных, подтверждающих это предположение. В настоящей работе сделана попытка показать изменение доли держащих нагрузку цепей в ПЭ под воздействием ионизирующих излучений. При этом исходили из того, что в сшивании при облучении могут участвовать, в частности, концы макромолекул в межкристаллитных участках, петли и уже существующие проходные цепи; образующуюся сложную систему взаимосвязи между кристаллитами составляют проходные цепи, отличающиеся по сумме признаков, в том числе разной длиной, ориентацией, конформацией, связанностью с другими цепями и, в конечном счете, разной способностью нести нагрузку. Поэтому целесообразно ввести понятие эквивалентных держащих нагрузку цепей, под которыми подразумеваются выпрямленные равнодлинные цепи, суммарный модуль упругости которых соответствует суммарному модулю упругости комплекса проходных цепей, в разной степени несущих нагрузку.

Цель настоящей работы — исследование изменений количества эквивалентных держащих нагрузку цепей в зависимости от поглощенной дозы излучения. Качественно об указанной величине судили по отношению модуля упругости аморфных областей в облученных ($E_{a,\text{сп}}$) и исходных ($E_{a,\text{исх}}$) образцах [6, 7]. Модуль упругости образцов определяли акустическим методом [6] при -180° . Используя последовательную модель Хоземанна — Бонара, вычисляли модуль упругости аморфных областей по формуле [7]

$$E_a = \frac{E_{\text{обр}} \cdot E_{\text{к.н}} (1 - K)}{E_{\text{к.н}} - E_{\text{обр}} K},$$

где E_a — модуль упругости аморфных областей, kГ/мм^2 , $E_{\text{обр}}$ — модуль упругости образца, определенный акустическим методом при данной температуре, kГ/мм^2 , $E_{\text{к.н}}$ — модуль упругости кристаллитов при передаче упругого импульса под углом θ к оси макромолекулы, который в соответствии с известным уравнением $(3 \cos \theta - 1) / 2 = 0$ для неориентированного состояния равен $54^\circ 15'$; по данным работы [7] величина $E_{\text{к.н}}$ принята равной 560 кГ/мм^2 , K — степень кристалличности.

Исследование подвергали неориентированные пленки из ПЭ низкой плотности (ПЭНП) (характеристическая вязкость в декалине при $135^\circ 1,2 \text{ дL/g}$, число групп $-\text{CH}_2$ на 100 атомов С 2,4, степень кристалличности 37%, показатель текучести расплава 1,23); ориентированные волокна из ПЭ высокой плотности (ПЭВП) (степень кристалличности 61%) и ПЭНП (степень кристалличности 28%, показатель текучести расплава 0,3). Образцы подвергали действию γ -излучения изотопа Co^{60} при мощности дозы $0,5 \text{ Mrad/час}$, затем прогревали при 80° в течение 6 час. Облучение и прогревание осуществляли в среде инертного газа.

Степень сшивания характеризовали содержанием гель-фракции, которую определяли как остаток после экстракции из облученных образцов золь-фракции в кипящем *o*-ксилоле в течение 4 час. в присутствии ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамина в качестве антиоксиданта.

Прочность при разрыве пленок и волокон определяли при -180° и скорости движения зажимов 20 мм/мин .

Отношение $E_{a,\text{сп}} / E_{a,\text{исх}}$ для неориентированного образца ПЭНП помимо накопления поглощенной дозы возрастает, достигая максимума при дозе 30 Mrad (рис. 1, *a*). При дальнейшем облучении величина $E_{a,\text{сп}} / E_{a,\text{исх}}$ заметно уменьшается, хотя процесс сшивания полимера продолжается, о чем свидетельствует нарастание содержания гель-фракции (рис. 1, *b*). Аналогичный характер кривой с максимумом имеет, как известно [8, 9], зависимость прочности при деформации пленки от поглощенной дозы излучения (рис. 1, *c*). Эти экспериментальные факты могут быть объяснены следующим образом. Увеличение доли эквивалентных держащих нагрузку цепей уже при небольших поглощенных дозах продолжается до тех пор, пока не оказываются исчерпанными молекулярные фрагменты в

аморфных участках, способные к созданию напряженных «мостиков» между соседними кристаллитами (концы цепей, петли и др.) в процессе межмолекулярного сшивания. Такие фрагменты должны обладать необходимой подвижностью и располагаться достаточно близко друг к другу, чтобы оказалась возможной рекомбинация свободно-радикальных активных центров, принадлежащих двум соседним фрагментам, и образование меж-

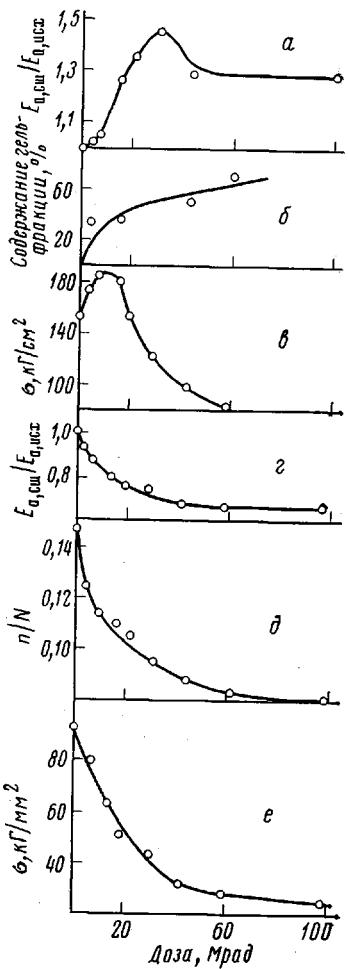


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость отношения $E_{a,\text{сп}}/E_{a,\text{исх}}$ (а, е), содержания гель-фракции (б), n/N (д) и прочности при разрыве (-180°) (с, е) пленки ПЭНП (а — е) и ориентированного волокна из ПЭВП с кратностью вытяживания 16 (з — е)

Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве (-180°) облученного ориентированного волокна из ПЭВП от величины отношения n/N ; кратность вытяживания 16

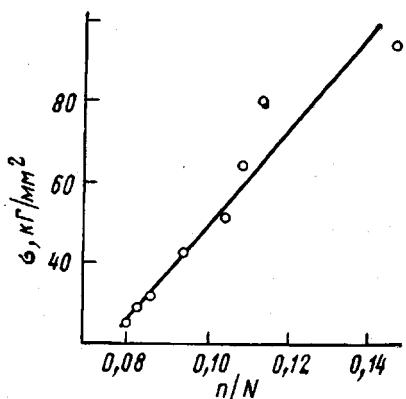


Рис. 2

молекулярной связи С—С. При таких ограничивающих условиях число эквивалентных держащих цепей, образующихся при радиационно-химическом сшивании, и соответственно увеличение отношения $E_{a,\text{сп}}/E_{a,\text{исх}}$ не может быть большим. Искрепление удовлетворяющих отмеченным признакам молекулярных фрагментов должно привести к прекращению роста отношения $E_{a,\text{сп}}/E_{a,\text{исх}}$ после достижения максимума при некоторой величине дозы. Можно полагать, что для подвижных цепей в аморфных участках, в том числе и проходных, не держащих нагрузку цепей, характерно, как и для ПЭ в целом, превалирование процессов сшивания; для менее подвижных несущих нагрузку цепей, напротив, сшивание затруднено, и более вероятен процесс деструкции. Иными словами, обычное соотношение между скоростями деструкции и сшивания, характерное для ПЭ ($\beta/\alpha = 0,2 - 0,3$), в этих условиях, оставаясь характерным для полимера в целом, не может быть отнесено к держащим цепям, так как скорость их

Свойства высокоориентированного ПЭНП в зависимости от поглощенной дозы излучения

Доза, Mrad	$E_{\text{обр}}$		n / N		$\sigma, \text{kG/mm}^2 (-180^\circ)$	
	кратность вытягивания					
	6	12	6	12	6	12
0	1600	1800	0,049	0,055	20,4	24,6
40	1510	1620	0,046	0,049	16,4	20,3
60	1420	1540	0,043	0,047	15,9	18,1

деструкции, по крайней мере, не меньше, чем остальных цепей, а скорость сшивания — меньше.

Интересно отметить иной характер изменения $E_{a,\text{сп}}/E_{a,\text{иск}}$ при облучении высокоориентированного ПЭ. Ориентация вызывает, как известно [2, 10], повышение числа держащих цепей. Одновременно уменьшается подвижность цепей в аморфных участках, что препятствует образованию новых держащих цепей при облучении. Результатом воздействия излучения в этих условиях должно быть уменьшение отношения $E_{a,\text{сп}}/E_{a,\text{иск}}$, как следствие деструкции держащих цепей.

Действительно, облучение предварительно ориентированного волокна из ПЭВП сопровождается значительным уменьшением величины $E_{a,\text{сп}}/E_{a,\text{иск}}$ по мере возрастания поглощенной дозы (рис. 1, г).

В случае высокоориентированного волокна данные о модуле упругости образцов, облученных до различных доз, были использованы для расчета среднего числа несущих нагрузку цепей в межкристаллитных аморфных участках n , отнесенного к числу цепей в кристаллите того же сечения N . Отношение n/N находили по формуле [6]

$$\frac{n}{N} = \frac{E_{\text{обр}}(1 - K)}{E_k - E_{\text{обр}} \cdot K},$$

где E_k — модуль упругости кристаллитов в направлении, параллельном оси волокна, принятый равным $24\,000 \text{ kG/mm}^2$ по данным работы [11], полученным рентгеновским методом *.

Как видно из рис. 1, д, облучение высокоориентированного волокна из ПЭВП вызывает закономерное уменьшение отношения n/N , что согласуется с предположением о превалировании процессов деструкции несущих нагрузку цепей над процессами сшивания с их участием. Кривые зависимости $E_{a,\text{сп}}/E_{a,\text{иск}}$ (рис. 1, г) и n/N (рис. 1, д) от поглощенной дозы, как и следовало ожидать, симбатны, что указывает на возможность качественного суждения об изменении в процессе сшивания доли несущих нагрузку цепей по изменению величин отношения $E_{a,\text{сп}}/E_{a,\text{иск}}$.

Отсутствию максимума на кривой зависимости n/N от поглощенной дозы для высокоориентированного волокна из ПЭВП соответствует монотонное уменьшение прочности при облучении (рис. 1, е). Прочность облученных волокон связана с отношением n/N (в изученном интервале отношений) зависимостью, близкой к линейной (рис. 2).

Изменения отношения n/N и прочности при разрыве σ в результате облучения высокоориентированного волокна из ПЭНП (таблица) подобны описанным выше для волокна из ПЭВП.

Ориентация ПЭ приводит к существенному уменьшению сегментальной подвижности в аморфных участках, что, в свою очередь, уменьшает

* Использование величины E_k , найденной в условиях статического нагружения, при расчете на основе результатов динамических испытаний ($E_{\text{обр}}$) в данном случае не вносит значительных погрешностей, поскольку модуль кристаллита, приближающегося по свойствам к абсолютно упругому телу, должен быть близок при определении статическим и динамическим методами.

вероятность рекомбинации образующихся при облучении макрорадикалов и способность полимера к спшиванию. Проявляется это, в частности, в том, что из одновременно протекающих под действием излучения процессов спшивания и деструкции превалирующим оказывается последний. Соответственно высокоориентированный ПЭ в отличие от неориентированного характеризуется значениями отношения $\beta/\alpha > 1$. Так, для ПЭВП отношение β/α , найденные методом Чарлзби [12], составляют при кратностях вытягивания 7 и 13 $2 \pm 0,3$ и $4 \pm 0,4$ соответственно.

Обращает на себя внимание тот факт, что отношение $E_{a,\text{сп}}/E_{a,\text{исх}}$, уменьшаясь при облучении после достижения максимума для неориентированного ПЭ (рис. 1, а), далеко не достигает исходного значения даже при значительных поглощенных дозах (100 Мрад). Кривые зависимости $E_{a,\text{сп}}/E_{a,\text{исх}}$, n/N и прочности от дозы (рис. 1, г — е) для высокоориентированного волокна также асимптотически приближаются к некоторому пределу.

Можно полагать, что процессы деструкции проходных цепей существенно замедляются благодаря своеобразному аналогу «эффекта клетки», проявляющемуся все значительнее по мере углубления степени спшивания полимера. Снижение подвижности макрорадикалов, образующихся при разрыве держащих цепей благодаря включению в пространственную структуру спшитого полимера, способствует, очевидно, проявлению «эффекта клетки» и сохранению значительной части держащих цепей.

Таким образом, экспериментально установлено увеличение количества эквивалентных несущих нагрузку цепей при радиационно-химическом спшивании неориентированного ПЭ. Показано также, что при облучении высокоориентированного ПЭ содержание несущих нагрузку цепей уменьшается. Предложено объяснение наблюдавшихся фактов, учитывающее, что отношение скоростей деструкции и спшивания несущих нагрузку цепей должно превышать такое отношение для полимера в целом.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»
Ленинградский филиал Всесоюзного научно-
исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
11 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1151, 1969.
2. B. C. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер. Механика полимеров, 1969, 1002.
3. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Успехи физ. наук, 106, 193, 1972.
4. А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, «Химия», 1974.
5. А. Г. Сирота, Е. И. Наливайко, Е. П. Рябиков, Химия высоких энергий, 8, 281, 1974.
6. Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., Б14, 308, 1972.
7. Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., А16, 2339, 1974.
8. Г. Н. Пьянков, А. П. Мелешевич, Е. Г. Ярмилко, А. М. Кабакчи, С. И. Омельченко, Радиационная модификация полимерных материалов, Киев, «Техніка», 1969.
9. Э. Э. Финкель, Р. П. Брагинский, В кн. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973.
10. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1970, 43.
11. И. Сакурада, Т. Ито, К. Накамае, Химия и технология полимеров, 1964, № 10, 19.
12. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.