

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1981

УДК 541(64+14)

ЛОКАЛИЗАЦИЯ СШИВАЮЩИХ СВЯЗЕЙ В ОБЛУЧЕННОМ
ПОЛИЭТИЛЕНЕ*Дакин В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л.*

Химические узлы пространственной сетки в ПЭ низкой плотности, облученном дозами 50–200 Мрад, локализуются в области физических узлов (ламелей); при облучении ПЭ, содержащего триаллилизоцианурат, дозами 5–50 Мрад химические узлы образуются в области проходных цепей. Характер зависимости разрушающего напряжения и относительного удлинения от дозы облучения ПЭ в значительной степени определяется локализацией химических узлов.

В работе [1] авторами была изучена локализация сшивающих связей (химических узлов пространственной сетки) относительно исходных физических узлов в облученном пластифицированном ПВХ и показано существенное влияние локализации связей на прочность пластика.

В настоящей работе исследовано распределение химических узлов в облученном ПЭ низкой плотности относительно исходных упорядоченных областей ПЭ, которые в соответствии с современными представлениями [2] рассматриваются как физические узлы пространственной сетки. В литературе имеются противоречивые данные о локализации сшивающих связей в ПЭ [3, 4].

Использовали: ПЭ низкой плотности ($0,9205 \text{ г}/\text{см}^3$) марки 2003КУ, содержащий около 0,5% стабилизатора (ди- β -нафтил- n -фенилендиамин); $\bar{M}_n = 32\,000$, степень кристалличности (по данным ИК-спектроскопии) ~40%; полифункциональный мономер — триаллиловый эфир изоциануровой кислоты (ТАИЦ); т. пл. 23° , $d^{30} 1,172 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{30} 1,512$.

Для уменьшения содержания стабилизатора ПЭ переосаждали метанолом из раствора в *o*-ксилоле. Методика приготовления смесей и формования образцов аналогичны описанным в работе [1], за исключением температуры прессования T_p (для ПЭ и ПЭ+ТАИЦ $T_p = 130^\circ$). Условия облучения и методика определения молекулярной массы \bar{M}_c между узлами сетки по релаксации напряжения приведены в работе [1]. После облучения образцы отжигали 1,5 ч в гелии при 130° .

Расчет \bar{M}_c между физическими узлами в необлученных образцах и между физическими и химическими узлами в облученных образцах проводили по формуле (с поправкой на эластически неактивные цепи)

$$\bar{M}_c = \frac{\rho RT}{\frac{1}{F_o} \cdot \frac{1}{F_f} \cdot \operatorname{tg} \alpha + \frac{2\rho RT}{\bar{M}_n}}, \quad (1)$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ — тангенс угла наклона прямолинейного участка зависимости равновесного напряжения σ_∞ от $(\lambda - \lambda^{-2})$ (λ — степень растяжения); F_o — фронт-фактор, учитывающий степень кристалличности образцов ω (по работе [5]); F_f — фронт-фактор, учитывающий среднечисленную функциональность узлов f (по работе [6]); \bar{M}_n — исходная среднечисленная молекулярная масса ПЭ, ρ — плотность ПЭ, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

Значение \bar{M}_c между химическими узлами определяли по измерению степени наbuahия облученных образцов в *o*-ксилоле при 80° с расчетом по формуле, выведенной на основе данных, полученных в работах [7, 8], с поправкой на эластически

неактивные цепи

$$\bar{M}_c = \frac{(L^2 - 0,5) \rho v}{\frac{L^3 + \mu}{L^3} + \frac{2\rho v (L^2 - 0,5)}{\bar{M}_n}}, \quad (2)$$

где L – линейная степень набухания [8, 9], \bar{M}_n – исходная среднечисленная молекулярная масса ПЭ, ρ – плотность ПЭ, v – мольный объем растворителя, μ – константа взаимодействия полимер – жидкость [8].

Формула (2) применима также и к набуханию образцов в растворителях при 20°, в этом случае измеряется \bar{M}_c между физическими и химическими узлами, поэтому выражение в скобке $(L^2 - 0,5)$ заменяется на $\left(L^2 - \frac{2}{f} \right)$, где f – среднечисленная функциональность узлов.

Радиационно-химический выход узлов на 100 эВ поглощенной энергии излучения рассчитывали по формуле

$$G_{\text{ш}} = \frac{2\rho N_A (\bar{M}_c' - \bar{M}_c'')}{K(R'' - R')} f \bar{M}_c' \bar{M}_c'', \quad (3)$$

где R' и R'' – дозы облучения (Мрад), при которых образуется сетка с молекулярной массой цепей между узлами \bar{M}_c' и \bar{M}_c'' соответственно; f – среднечисленная функциональность узлов; K – коэффициент пересчета дозы (для использованного полимера $K=5,75 \cdot 10^{17}$ Мрад/100 эВ); ρ – плотность ПЭ, N_A – число Авогадро.

Для установления рабочего интервала степеней растяжения (или степеней удлинения), при которых следует проводить определение \bar{M}_c методом релаксации напряжения, была изучена зависимость σ_∞ от $(\lambda - \lambda^{-2})$ в интервале степеней удлинения ε 1–100 %.

В случае необлученного ПЭ имеются небольшие линейные участки зависимости σ_∞ от $(\lambda - \lambda^{-2})$ (рис. 1) в области $\varepsilon \leq 10\%$ и в диапазоне $\varepsilon = 50$ –70%, формально удовлетворяющие соотношениям теории высокомодульности [10]. Кривая на рис. 1 имеет несколько максимумов и минимумов,

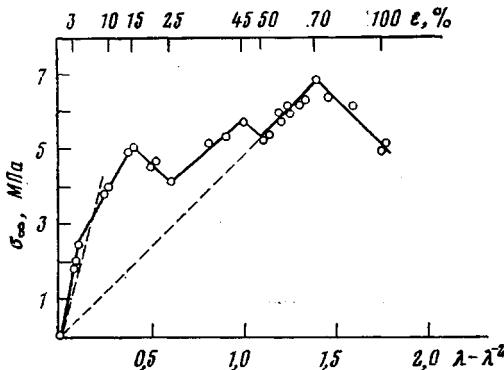


Рис. 1. Зависимость равновесного напряжения σ_∞ для необлученного ПЭ от деформации (ε – степень удлинения, λ – степень растяжения)

по-видимому, вследствие разрушения физических узлов разной стабильности [11]. Облучение ПЭ дозами 100 Мрад и выше приводит к увеличению тангенса угла наклона прямолинейного участка зависимости σ_∞ от $(\lambda - \lambda^{-2})$ лишь при $\varepsilon > 10\%$, а введение добавки ТАИЦ в ПЭ не влияет на характер зависимости σ_∞ от $(\lambda - \lambda^{-2})$ в необлученных образцах, а также при облучении этих образцов до 5 Мрад как при малых (3%), так и при больших (60%) деформациях, но приводит к увеличению тангенса угла наклона прямолинейного участка при облучении образцов дозами 10 Мрад и выше.

Необратимая деформация, определенная без дополнительного отжига образцов, при $\varepsilon = 3$ –10% составляет 4–8%, а при $\varepsilon = 60\%$ ~16% от общей деформации.

В методе релаксации напряжения наряду с $\varepsilon=3$ и 10% (до образования «шейки») использовали также и $\varepsilon=60\%$ (в области «шейки») с расчетом на обратимую деформацию. Отметим, что разрывное удлинение ПЭ значительно выше ($\varepsilon=1000\%$).

Значение \bar{M}_c между физическими узлами в необлученном ПЭ увеличивается от 200 (при $\varepsilon=3\%$) до 800 (при $\varepsilon=60\%$), что соответствует увеличению межузлового расстояния от ~ 25 до 100 Å (приведена нижняя граница значений \bar{M}_c , соответствующая $F_r=0,5$ при расчетах). Эти величины близки к известным межламельярным расстояниям в блочном полимере [12]. Поэтому можно предположить, что роль физических узлов

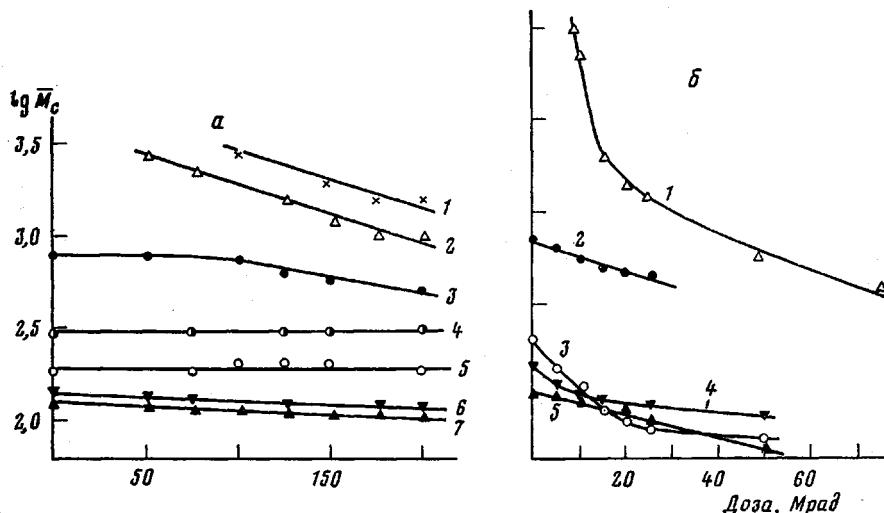


Рис. 2. Зависимость \bar{M}_c между узлами пространственной сетки для ПЭ (а) и для системы ПЭ - 6% ТАИЦ (б) от дозы облучения. а: 1, 3-5 – определение методом релаксации напряжения при $\varepsilon=10$ (1, 4), 60 (3) и 3% (5) при 130 (1) и 25° (3-5); 2, 6, 7 – определение методом набухания в *o*-ксилоле (2, 6) и в CCl_4 (7) при 80 (2) и 25° (6, 7); б: 1, 4, 5 – определение методом набухания в *o*-ксилоле (1, 5) и в CCl_4 (4) при 80 (1) и 25° (4, 5); 2, 3 – определение методом релаксации напряжения при 25° и $\varepsilon=60$ (2) и 3% (3)

играют ламели. Тогда высокоэластические свойства образца обусловлены проходными межламельярными цепями. Размеры ламелей относительно велики (сотни и тысячи ангстрем при толщине порядка 100 Å) [13], поэтому в данном случае \bar{M}_c при увеличении ε может возрастать в результате вытягивания и перехода части сложенных цепей из ламелей в межламельярную область. Число макромолекул, составляющих ламель, по ориентировочным подсчетам может изменяться от десятков до сотен тысяч, что позволяет приближенно оценить диапазон изменения числа проходных молекул [14], т. е. функциональность физического узла f . Уже при величине f порядка нескольких десятков фронт-фактор F_r близок к 0,5, что и учтывалось при расчете \bar{M}_c .

Значение \bar{M}_c между физическими узлами необлученного ПЭ в диапазоне температур 20–90° подчиняется зависимости типа больцмановской. Энергия активации разрушения физических узлов (при $\varepsilon=3\%$) равна 21 кДж/моль, т. е. близка к энергии активации релаксационного α' -перехода [15], связанного с предплавлением упорядоченных областей.

Сопоставление рассчитанной величины \bar{M}_c между химическими и физическими узлами сетки (для разных ε) и \bar{M}_c между химическими узлами в диапазоне доз 50–200 Мрад (рис. 2, а) позволяет сделать вывод о том, что химические узлы (кривая 2) локализуются, по-видимому, в области исходных физических узлов (кривые 4 и 5 для $\varepsilon=10$ и 3% соответственно).

но), а именно на дефектных участках внутри физических узлов (ламелей). В пользу этого вывода свидетельствуют данные о том, что при $\varepsilon=60\%$, когда частичное разрушение физических узлов вследствие вытягивания сложенных цепей более заметно, чем при $\varepsilon=3$ и 10% , наблюдается уменьшение \bar{M}_c между узлами с увеличением дозы (кривая 3). Радиационно-химический выход химических узлов (сшивающих связей) G_{cm} на 100 эВ поглощенной энергии излучения в диапазоне доз облучения ПЭ от 50 до 200 Мрад составляет 2,5 узла/100 эВ, т. е. величину, близкую к G_{cm} ПЭ, усредненному по данным большого числа работ [16].

Зависимость от дозы облучения \bar{M}_c между химическими узлами, определенной методом релаксации напряжения при 130° (рис. 2, а, кривая 1), т. е. в условиях плавления физических узлов (ламелей), подобна аналогичной зависимости, полученной методом набухания (рис. 2, а, кривая 2), причем кривые 1 и 2 лежат близко, хотя и не совпадают.

Значение \bar{M}_c между физическими узлами необлученного ПЭ, определенное набуханием в растворителях (*o*-ксилол и CCl_4)¹ при 25° , меньше значения \bar{M}_c ПЭ при $\varepsilon=3\%$ (рис. 2, а), по-видимому, вследствие того, что растворители, при 25° проникая в межузловую область [14, 18], не разрушают узлы полностью, однако могут вызывать распад крупных узлов на мелкие (ламели — отдельные блоки-кристаллиты), причем \bar{M}_c цепей между отдельными блоками меньше \bar{M}_c между ламелями. С увеличением дозы облучения от 50 до 200 Мрад \bar{M}_c между узлами, определенная в растворителях при 25° , уменьшается (рис. 2, а, кривые 6 и 7), хотя и менее резко, чем в случае только химических узлов (рис. 2, а, кривая 2). Это свидетельствует об образовании химических узлов в области цепей между блоками с радиационно-химическим выходом $G=13/\bar{f}$ узлы/100 эВ, где \bar{f} — среднечисленная функциональность всех узлов (физических и химических). Если $\bar{f} \gg 4$, то $G < 2,5$, т. е., по-видимому, химические узлы могут образовываться не только в указанных цепях между блоками, но также и в дефектных участках, не доступных при 25° для молекул растворителей.

Концентрация химических узлов, соответствующая \bar{M}_c от 2500 до 1000 в ПЭ, облученном дозами от 50 до 200 Мрад, может быть получена при меньших дозах в результате облучения ПЭ, содержащего добавку ТАИЦ (рис. 2, б). В этом случае химические узлы образуются между проходными цепями, о чём свидетельствует зависимость \bar{M}_c между узлами от дозы при $\varepsilon=3\%$ (рис. 2, б, кривая 3), в отличие от облученного ПЭ, в котором химические узлы локализуются преимущественно в области исходных физических узлов.

Радиационно-химический выход химических узлов (сшивающих связей) G_{cm} при облучении образцов системы ПЭ — 6% ТАИЦ дозами 10—70 Мрад составляет от 32 (в диапазоне 10—20 Мрад) до 19 узлов на 100 эВ (в диапазоне 20—70 Мрад).

Сравнение зависимости разрушающего напряжения σ_p от дозы облучения ПЭ и системы ПЭ — ТАИЦ при 25° показало, что характер кривых резко зависит от локализации химических узлов при одинаковой их концентрации (одинаковые \bar{M}_c), а именно σ_p для ПЭ постепенно увеличивается в результате облучения (рис. 3, а, кривая 1), а σ_p для ПЭ с добавкой ТАИЦ проходит через максимум при минимальной дозе (рис. 3, а, кривая 2). Согласно работе [19], структурные изменения ПЭ при растяжении (вплоть до ε_p) заключаются в переходе ламелярных форм упорядоченности в фибриллярные. При растяжении происходит ориентационное упрочнение ПЭ. Химические узлы, образовавшиеся в ламелярной области, мало влияют на перестройку структуры в фибриллярную (кривая 1), а химические узлы в проходных цепях приводят к уменьшению ориентационного упрочнения уже при $\bar{M}_c \sim 7000$. Согласно работе [13], деформация частично-кристаллического полимера при растяжении проходит поэтапно:

¹ Константа μ для расчета \bar{M}_c взята из работы [17].

сначала деформируются межламеллярные проходные цепи (межламеллярное скольжение), затем проходит внутримолекулярная деформация (в том числе и по дефектным участкам). Таким образом, образование достаточного числа химических узлов в проходных цепях препятствует внутримолекулярной деформации.

Определение σ_p для ПЭ и ПЭ – ТАИЦ при 100° в зависимости от дозы показало, что разрушающее напряжение для ПЭ постепенно возрастает и наблюдается более широкий максимум σ_p для системы ПЭ – ТАИЦ, чем при 25° , очевидно, вследствие заметного разрушения физических узлов при нагревании и уменьшения роли структурных перестроек.

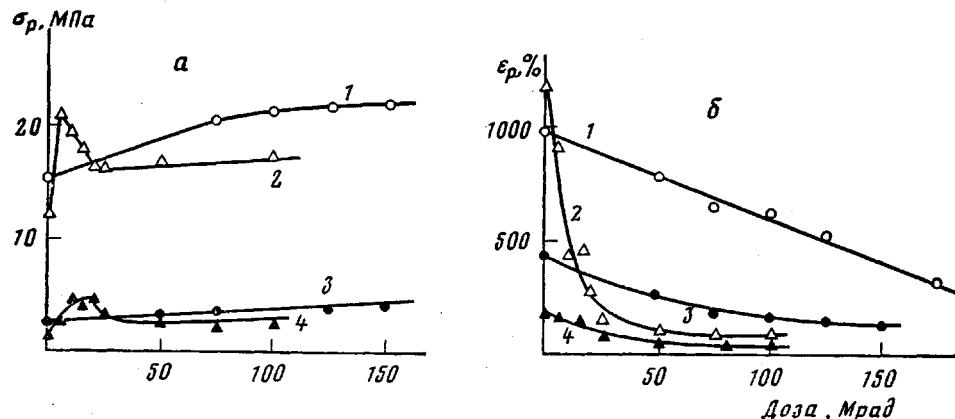


Рис. 3. Зависимость σ_p (а) и ε_p (б) от дозы облучения для ПЭ (1, 3) и для системы ПЭ – 6% ТАИЦ (2, 4) при 25° (1, 2) и 100° (3, 4)

Относительное удлинение при разрыве ε_p при 25° в зависимости от дозы облучения ПЭ постепенно уменьшается (рис. 3, б, кривая 1) вследствие накопления химических узлов, по-видимому, в межфибриллярных прослойках, а ε_p для системы ПЭ – ТАИЦ (кривая 2) резко уменьшается уже при дозах облучения 5–25 Мрад вследствие уменьшения подвижности межламеллярных проходных цепей, связанных химическими узлами, а также вследствие затруднения перестройки ламелей в фибриллярную структуру. При 100° (кривые 3, 4) те же изменения ε_p в указанных системах проявляются менее резко из-за частичного разрушения физических узлов.

Предварительные исследования показали, что термоусадочные характеристики образцов также в значительной степени определяются локализацией химических узлов. Так, относительная величина термоусадки в облученных образцах ПЭ в 1,5 раза больше, а остаточная деформация при термоусадке в 1,5–2 раза меньше, чем величина тех же параметров в облученных образцах ПВХ – 6% ТАИЦ, имеющих близкую концентрацию химических узлов. Таким образом, основным фактором, обеспечивающим термоусадку облученных образцов ПЭ, являются химические узлы, локализованные в области исходных физических узлов.

Сравнение данные по пластифицированному ПВХ [1] и ПЭ показало, что имеются некоторые общие особенности в формировании сетки в этих полимерах, а именно: 1) химические узлы образуются преимущественно в области исходных физических узлов; 2) радиационное модифицирование в присутствии полифункционального мономера позволяет вводить химические узлы в область проходных цепей (между физическими узлами).

Основное различие пространственных сеток в облученном ПЭ и в пластифицированном ПВХ заключается в меньшей стойкости к деформированию физических узлов в ПЭ, чем в пластифицированном ПВХ. Поэтому при достаточном удлинении (например, при $\varepsilon=60\%$) физические узлы в

облученном ПЭ частично разрушаются и «проявляются» химические узлы, что не наблюдается в пластифицированном ПВХ при сопоставимых условиях. Этим же фактором объясняется различная зависимость σ_p для этих полимеров от дозы облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егорова З. С., Дакин В. И., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2117.
2. Вундерих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, с. 499.
3. Abraham R. J., Whiffen D. H. Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, № 429, p. 1291.
4. Kawai T., Keller A., Charlesby A., Ormerod M. G. Philos. Mag., 1965, v. 12, № 118, p. 657.
5. Krigbaum W. R., Roe R. J., Smith Jr. K. J. Polymer, 1964, v. 5, № 10, p. 533.
6. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1976, v. 351, № 1666, p. 351.
7. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1953, p. 576.
8. Дакин В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. Заводск. лаб., 1979, т. 45, № 4, с. 342.
9. Дакин В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 3, с. 296.
10. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. 324 с.
11. Бородин И. П., Хазанович Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1353.
12. Buchanan D. R. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 4, p. 645.
13. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
14. Конструкционные свойства пластмасс (физико-химические основы применения) / Под ред. Бэра Э. М.: Химия, 1967, с. 222.
15. Вудворд А., Сойер Дж. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 329.
16. Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. New York — London: Inter. Publ., 1962, p. 712.
17. Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, № 9, p. 1406.
18. Рейтингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 154.
19. Ingram P., Kiho H., Peterlin A. J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 1857.

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

Поступила в редакцию
18.VII.1980

LOCALIZATION OF CROSS-LINKING BONDS IN IRRADIATED POLYETHYLENE

Dakin V. I., Yegorova Z. S., Karpov V. L.

Summary

The chemical cross-links of the three-dimensional network in LDPE irradiated by 50-200 Mrad doses are localized in the region of physical nodal points (lamellas). The irradiation of PE containing triallylisocyanurate by 5-50 Mrad doses results in the formation of chemical bonds in the tie chains region. The character of the dependence of breaking stress and relative elongation on the irradiation dose is essentially affected by the localization of chemical cross-links.