

Связь величин $\Delta \lg k_p$ с ΔL_β (в единицах интеграла β) мономеров в радикальной полимеризации: 1 – винилхлорид, 2 – винилацетат, 3 – акрилонитрил, 4 – метилакрилат, 5 – метилметакрилат, 6 – стирол, 7 – бутадиен-1,3, 8 – изопрен, 9 – хлоропрен

На рисунке представлена зависимость между разностью величин логарифма констант скорости роста цепи в радикальной полимеризации $\Delta \lg k_p$ и энергии локализации ΔL_β замещенных этилена и других мономеров. Видно, что k_p и L_β изменяются симбатно. Прямая на рисунке удовлетворяет уравнению

$$\Delta \lg k_p = 6,93 \cdot \Delta L_\beta - 1,563 \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции r и ошибкой s , равными 0,983 и 0,144 соответственно. Следует заметить, что значения L_β ненасыщенных соединений связаны линейной зависимостью с λ_{\max} в их УФ-спектрах. Уравнение регрессии при этом имеет вид

$$L_\beta = 3,29 - 0,0075 \cdot \lambda_{\max}, \quad (2)$$

где $r=0,952$ и $s=0,041$.

По данным работы [3],

$$\lg k_p = 14,02 - 0,055 \cdot \lambda_{\max} \quad (3)$$

Таким образом, обнаруженные линейные связи (1) – (3) позволяют предсказать кинетический параметр k_p для малоизученных мономеров по величинам L_β или λ_{\max} в УФ-спектрах мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации, 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966, с. 114, 266.
- Цурута Тэйдзи. Реакции получения синтетических полимеров. М.: Госхимиздат, 1963, с. 98.
- Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Филимонов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 2014.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
4.XII.1984:

УДК 541(15+64)

О ПРИЧИНАХ РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАДИАЦИИ

Быков Е. В., Быстрицкая Е. В., Карпухин О. Н.

Несмотря на достигнутые успехи радиационной химии полимеров [1–3], вопросы прогнозирования срока службы полимерных материалов под действием ионизирующего излучения остаются еще во многом нерешившими [4]. В значительной мере это объясняется сложностью установ-

ления связи между изменением эксплуатационных свойств материала и вызывающими его физико-химическими превращениями.

На практике часто встречаются ситуации, когда работоспособность материала определяется исключительно его целостностью (защитные покрытия, электроизоляция и пр.), а отказ связан с растрескиванием. В этом случае срок службы определяется скоростью роста внутренних напряжений, приводящих в конечном счете к появлению трещин в материале, а необходимым условием правильного прогнозирования срока службы является установление причин и закономерностей накопления в процессе старения внутренних напряжений.

О конкретных механизмах появления внутренних напряжений при старении полимеров высказывались различные предположения: это и уменьшение ММ [5], и образования неравновесных конформаций в аморфной фазе [6], и неравномерность окисления по толщине образца [7]. Однако достоверных результатов, подтверждающих тот или иной механизм, нет. Настоящая работа посвящена исследованию причин самопроизвольного растрескивания ПЭНП при радиационном старении.

В работе использовали ПЭНП марки 107-04К кабельного назначения. Эксперименты проводили на пластинах толщиной 0,8–3,6 мм и пленках толщиной 0,12 и 0,19 мм, отпрессованных по ГОСТ 16336-70, а также на образцах макетного провода диаметром 1,77 мм и толщиной изоляции 0,5 мм, полученного методом экструзии. Образцы подвергали воздействию γ -излучения различной интенсивности от источника ^{60}Co на воздухе и в гелиевой среде при нормальных давлениях и температуре. Содержание гель-фракций в образцах определяли экстрагированием в аппарате Сокслета. Тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ измеряли на частоте 1 МГц с помощью Q-метра. Контроль за появлением трещин и измерение их глубины осуществляли визуально и с помощью микроскопа. Испытания напряжением проводили в воде на переменном токе.

Испытания различных образцов ПЭНП дали следующие результаты. В отсутствие кислорода все образцы выдержали без разрушения значительные дозы D до $8 \cdot 10^8$ рад. При облучении на воздухе пленки и «толстые» образцы вели себя по-разному. При $D (1-2) \cdot 10^8$ рад на пластинах и образцах провода появлялись трещины, причем не сквозные, а пронизывающие только поверхностный слой материала (толщиной 0,1–0,3 мм). Об этом можно судить визуально и по характеру изменения пробивного напряжения изоляции макетного провода (рис. 1), которое при появлении трещин не снижалось до нуля. Дальнейшее облучение приводило лишь к увеличению количества трещин, глубина же их оставалась неизменной. Тонкие пленки не растрескивались вплоть до $D=3 \cdot 10^8$ рад, но становились хрупкими и рассыпались при малейшей деформации.

Высокая стойкость всех образцов в инертной среде не является неожиданной, поскольку важная роль окислительных процессов в разрушении полимеров при радиационном старении хорошо известна [2]. Менее понятен тот факт, что на воздухе пленки оказываются более стабильными, чем пластины и макетный провод, а также и то, что глубина трещин последних не зависит от дозы облучения. Можно предположить, что в данном случае возникновение внутренних напряжений, вызывающих растрескивание толстых образцов, связано с неравномерным окислением по глубине: из-за недостаточной скорости диффузии кислорода в материал интенсивно окисляется только сравнительно тонкий наружный слой, а внутренний слой окислению не подвержен.

Обычно для измерения концентрации продуктов окисления в полиолефинах (карбонильных и ОН-групп) применяют ИК-спектроскопию. Однако в данном случае этот метод неудобен, так как разрушение образцов происходит на глубоких стадиях окисления, когда даже в тонких пленках оптическая плотность соответствующих полос поглощения больше двух. Поэтому в работе за ходом окисления следили по увеличению $\tan \delta$. ПЭНП — неполярный диэлектрик, и в исходном состоянии диэлектрические потери в нем минимальны. В ходе окисления наблюдается монотон-

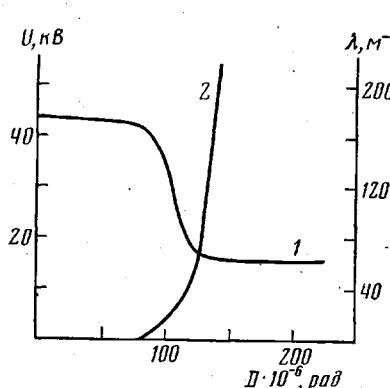


Рис. 1

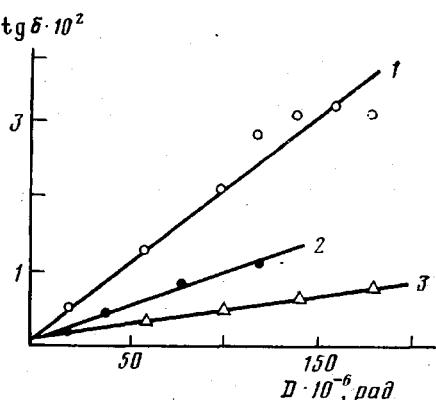


Рис. 2

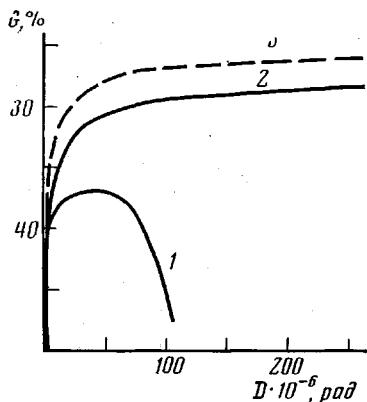


Рис. 3

ное возрастание $\operatorname{tg} \delta$ в широкой частотной области, которое коррелирует с накоплением основного продукта окисления ПЭНП — карбонильных групп [8, 9]. На рис. 2 показана зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от D для образцов разной толщины. Видно, что скорость окисления, рассчитанная на единицу объема, уменьшается с увеличением толщины, указывая на диффузионный режим окисления в толстых образцах. Аналогичные результаты для начальной стадии окисления ПЭНП были получены в работе [9].

В отсутствие кислорода ПЭ под действием радиации спшивается [1, 2]. Сшивание идет и во внутренних слоях (куда кислород не попадает из-за диффузионных затруднений) толстых образцов, облучаемых на воздухе. На рис. 3 показана зависимость содержания гель-фракции от D в пленках, в макетном проводе и в том же проводе, лишенном наружного слоя. Видно, что уже при малых D внутренний слой представляет собой практически нерастворимый, т. е. спитый полимер. Из рис. 3 видно также, что окисление в тонкой пленке сопровождается интенсивной деструкцией, которая быстро разрушает первоначально образовавшуюся сетку. Таким образом, толстый образец ПЭНП в ходе облучения становится существенно неоднородной системой, состоящей из внешнего окисленного и продеструктировавшего слоя и внутреннего спитого слоя.

Очевидно, что при любом механизме окисления глубина, на которую кислород проникает в материал, тем больше, чем меньше мощность дозы P . Для самой грубой оценки толщины окисленного слоя можно рассматривать толстый образец как трехслойную систему, состоящую из двух наружных равномерно окисленных слоев и внутреннего спитого слоя.

**Толщина окисленного слоя и глубина трещин в образцах ПЭНП
при радиационном облучении на воздухе**

<i>P</i> , рад/с	<i>h</i> , мм	<i>x</i> , мм	Глубина трещин, мм
52,8	0,86	0,13	0,14
22,2	0,86	0,23	0,25
16,1	1,50	0,38	—
14,2	3,60	0,47	—
9,17	3,60	0,65	—

В этом случае для любой величины y , характеризующей окисление (в частности, $\operatorname{tg} \delta$), можно написать: $y = y_0 + (y_x - y_0) 2x/h$, где y_x и y_0 — значения y в наружном и внутреннем слоях соответственно; x — толщина окисленного слоя; h — толщина образца. Реально граница между окисленным и сшитым слоями размыта. Поэтому оценка величины x зависит от формы распределения кислорода по толщине, которая в свою очередь определяется механизмом окисления. В частности, если скорость окисления пропорциональна концентрации кислорода, то при $h \gg x$ распределение будет экспоненциальным [10] и x имеет смысл толщины, на которой значение y падает в e раз.

В таблице приведены значения x для разных P , рассчитанные по результатам измерения $\operatorname{tg} \delta$. При этом за y_x принимали значение $\operatorname{tg} \delta$ в тонкой пленке, облученной в тех же условиях, а за y_0 — исходное значение, так как облучение ПЭНП в инертной среде не приводит к заметному увеличению $\operatorname{tg} \delta$ [8] (в силу линейности процесса окисления значения x от D не зависят). В этой же таблице для двух значений P приведены результаты измерений глубины трещин, которые показывают, что растрескиванию подвергается именно наружный окисленный слой.

Таким образом, причиной растрескивания толстых образцов ПЭНП при радиационном облучении на воздухе является неоднородность окисления по толщине. При этом внутренний сшитый слой играет роль жесткой подложки, препятствующей структурным перестройкам внешних окисленных слоев. В результате в материале накапливаются внутренние напряжения, приводящие в конечном итоге к растрескиванию «ослабленного» деструкцией верхнего слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чарлсби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 522 с.
2. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972. 326 с.
3. Радиационная химия макромолекул/Под ред. Доула М. М.: Атомиздат, 1978. 325 с.
4. Соловьев В. Н. В кн.: Вопросы атомной науки и техники. Проектирование и строительство. М., 1978, № 2/2, с. 47.
5. Журков С. М., Абасов С. А. Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 8, с. 2184.
6. Богаевская Т. А., Плешакова В. П., Берлянт С. М., Шляпников Ю. Л. Высокомолек. соед. А, 1979, 21, № 7, с. 1759.
7. Эмануэль Н. М., Заиков Г. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2122.
8. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л.: Химия, 1977. 376 с.
9. Матвеев В. К., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2666.
10. Горелик Б. А., Иванов А. И., Семененко З. И., Гольдберг В. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 987.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
6.XII.1984