

УДК 541(24+14+64):547.321

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

Хлябич П. П., Отрадина Г. А., Будтов В. П.,
Сирота А. Г.

Исследовано изменение ММР сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом под действием ионизирующего излучения. Исходное ММР бимодально. Определен порог образования гель-фракции и отдельно изучено изменение ММР низко- и высокомолекулярных компонент ММР. Процессы спшивания на начальной стадии облучения протекают преимущественно в низкомолекулярной части полимера. Изучено также влияние ориентации на изменение ММР.

Известно, что изменение свойств полимера при воздействии на него ионизирующего излучения в значительной мере определяется соотношением скоростей деструкции и спшивания. Величина этого соотношения определяется не только химической и надмолекулярной структурой полимера, но и его ММ и ММР [1, 2].

Характер изменения ММР как до точки гелеобразования, так и изменение ММР золь-фракции при последующем облучении отражает процессы происходящие в полимерах под действием ионизирующих излучений. Поэтому изучение изменения ММР при облучении может позволить получать новую информацию о процессах, происходящих в полимерах. Однако подобных исследований, выполненных при облучении фторполимеров, не проводилось, что, очевидно, связано с трудностями работы с их растворами.

Цель настоящей работы — изучение воздействия ионизирующего излучения на ММР сополимера винилиденфторида (ВДФ) с тетрафторэтиленом (ТФЭ), который относится к спивающимся аморфно-кристаллическим полимерам.

Объектом исследования служил сополимер ВДФ с ТФЭ, содержащий 6 мол.% ТФЭ, со степенью кристалличности $40 \pm 2\%$ (в виде пленки толщиной 0,5 мм). Образцы подвергались действию γ -излучения изотопа ^{60}Co при мощности дозы 2,75 Гр/с в вакууме.

ММР сополимера ВДФ с ТФЭ определялось методом ГПХ-анализа на жидкостном хроматографе ХЖ1303, снабженном тремя колонками, заполненными макропористым стеклом с размером пор 250, 1200 и 2000 Å. В качестве элюента выбран ДМАА; температура 25°. Для расчета ММ использовали принцип универсальной калибровки, применимость которого была проверена ранее [4] на фракциях сополимера ВДФ с ТФЭ в ДМАА. В качестве калибровочных стандартов использовали стандарты ПС фирмы «Уотерс» с ММ в интервале от $1 \cdot 10^4$ до $2,7 \cdot 10^6$. В этой области ММ для используемой системы колонок наблюдается линейная калибровочная зависимость между элюционным объемом V_e и ММ.

На рис. 1 представлены кривые распределения по элюционному объему V_e двух исходных образцов сополимера ВДФ с ТФЭ, подвергаемых в дальнейшем радиационному воздействию. Как видно, ММР этих образцов бимодально, и образцы различаются не только величиной ММ, но и весовой долей высокомолекулярной компоненты, оцениваемой как отношение площади высокомолекулярного пика $S_{\text{ВМК}}$ к общей площади $S_{\text{общ}}$ кривой распределения по V_e . Подобное (бимодальное) ММР было получено ранее и для других фторопластов [3].

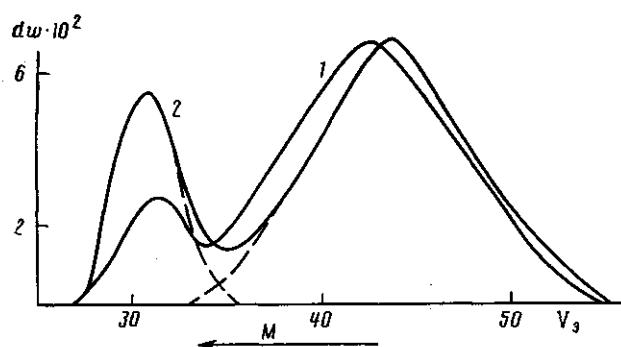


Рис. 1

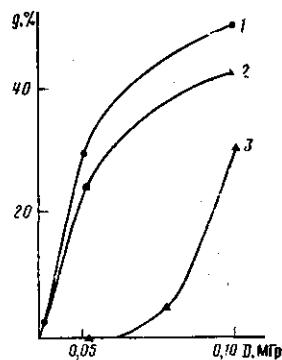


Рис. 2

Рис. 1. Кривые распределения ММР по элюационному объему $V_{\text{эл}}$ для образцов 1 (1) и 2 (2) сополимера ВДФ с ТФЭ

Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции g в сополимере ВДФ с ТФЭ от дозы облучения D . Для образцов 1 (1) и 2 (2). Кривая 3 — общая для ориентированных образцов 1 и 2

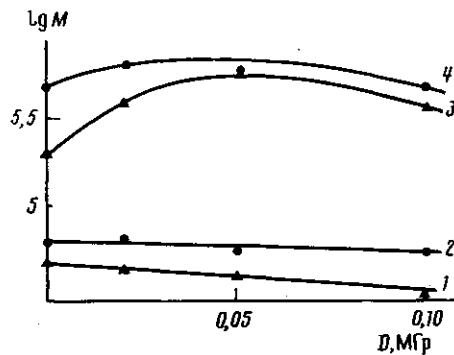


Рис. 3

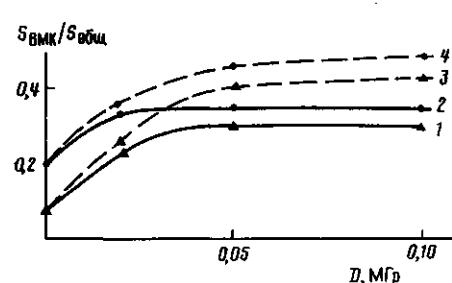


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость от дозы облучения M_n (1, 2) и M_w (3, 4) образцов 1 (1, 3) и 2 (2, 4)

Рис. 4. Зависимость от дозы облучения D доли молекулярной (ВМК) компоненты ММ сополимера ВДФ с ТФЭ для неориентированных (1, 2) и ориентированных (3, 4) образцов 1 (1, 3) и 2 (2, 4)

Величины среднечисленной M_n , средневесовой M_w и z -средней M_z ММ, а также величины отношений M_w/M_n и M_z/M_w , характеризующих величину полидисперсности исследуемых образцов сополимера ВДФ с ТФЭ, представлены в таблице.

На рис. 2 (кривые 1, 2) приведены зависимости величины гель-фракции образцов 1 и 2 от дозы облучения. Видно, что образование гель-фракции начинается при $D \geq 0,035$ МГр. Во всем исследованном диапазоне доз наблюдается монотонное убывание значения M_n (рис. 3), причем и после гель-точки не происходит резкого уменьшения величины M_n золь-фракции, как это следовало бы из теории [1]. В то же время возрастает M_w в области доз облучения $< 0,035$ МГр (т. е. до образования гель-фракции), особенно этот эффект существен для образца 1, в котором доля высокомолекулярной компоненты сравнительно мала. Это уве-

Молекулярные параметры исходных образцов сополимера ВДФ с ТФЭ

Образец, №	$M_n \cdot 10^3$	$M_w \cdot 10^3$	M_w/M_n	M_z/M_w	$\frac{S_{\text{ВМК}}}{S_{\text{общ}}} \cdot \%$
1	51	206	4,0	3,7	6
2	64	456	7,1	3,4	21

личение M_w , очевидно, связано с процессами сшивания, затрагивающими преимущественно низкомолекулярные цепи полимера, доля которых в аморфной зоне полимера значительно больше, чем высокомолекулярных.

Дальнейшее облучение ($D > 0,035$ МГр) приводит к их переходу в гель-фракцию. Действительно, при $D > 0,035$ МГр уже не наблюдается роста M_w золь-фракции образцов 1 и 2, но и нет резкого уменьшения величин M_n и M_w .

Для более детального выяснения влияния радиационно-химического воздействия на макромолекулярные цепи различной длины был проведен анализ зависимости величины ММ и полидисперсности отдельно низкомолекулярной (НМК) и высокомолекулярной (ВМК) компонент ММР. Разделив кривые распределения по V_3 на две части — НМК и ВМК, как это показано на рис. 1, можно проследить за изменением доли компонент, величин M_n и M_w , полидисперсности каждой из компонент ММР в зависимости от дозы облучения.

Увеличение дозы облучения от 0 до 0,035 МГр приводит к резкому возрастанию доли ВМК ($S_{\text{ВМК}}/S_{\text{общ}}$) (рис. 4, кривые 1, 2), а дальнейшее увеличение дозы, приводящее к нарастанию гель-фракции, не вызывает значительного перераспределения молекулярных цепей между ВМК и НМК в золь-фракции ММР сополимера. При этом, если для исходных образцов доля ВМК существенно различна (в 3 раза), то после гель-точки доля ВМК в золь-фракции практически одинакова у обоих образцов. Это свидетельствует о том, что средняя скорость нарастания доли ВМК с увеличением доз пропорциональна доле НМК. Это и приводит к тому, что при определенных дозах доли ВМК становятся почти одинаковыми у данных образцов.

Величины отношений M_w/M_n обеих компонент ММР не изменяются с ростом дозы облучения и равны для ВМК ($1,1 \pm 0,1$), а для НМК соответственно ($2,3 \pm 0,3$). Поскольку произвольность разделения кривой распределения по V_3 на ВМК и НМК вносит некоторую ошибку в абсолютные значения величин M_n ВМК и M_w НМК, в дальнейшем будут приводиться более достоверные величины ММ: для НМК M_n , а для ВМК M_w .

Расчет M_n и M_w каждой из компонент ММР образцов 1 и 2 показал, что величины M_n НМК обеих партий лишь незначительно (на 20–30%) уменьшаются с ростом дозы (рис. 5, а, кривые 1, 2). Рост $S_{\text{ВМК}}/S_{\text{общ}}$ и небольшое уменьшение M_n НМК образцов 1 и 2 позволяет сделать вывод о том, что процессы сшивания на начальной стадии облучения протекают преимущественно в низкомолекулярной части полимера. В то же время независимость M_w ВМК от дозы (рис. 5, а, кривые 3, 4) свидетельствует об отсутствии заметной деструкции ВМК в указанном интервале доз облучения. Это хорошо согласуется и с данными о неизменности или о небольшом возрастании предела прочности этого полимера при его облучении [8]. Дальнейшее облучение ($D \geq 0,035$ МГр) слабо сказывается на изменении $S_{\text{ВМК}}/S_{\text{общ}}$ и не влияет на характер изменения M_n НМК и M_w ВМК.

Таким образом, общая картина изменения ММР сополимера ВДФ с ТФЭ под действием ионизирующего излучения представляется следующим образом: молекулярные цепи, ММ которых относятся к НМК, в результате сшивания попадают в ВМК а из ВМК (при $D > 0,035$ МГр) переходят в гель-фракцию. Тот факт, что доля ВМК ($S_{\text{ВМК}}/S_{\text{общ}}$) не изменяется при $D > 0,035$ МГр (т. е. при дозах выше гель-точки), свидетельствует о постоянстве отношения скорости перехода из НМК в ВМК v_1 и скорости перехода из ВМК в гель-фракцию v_2 в исследованном интервале доз. Очевидно, что $v_1/v_2 \sim S_{\text{ВМК}}$.

Известно, что сегментальная подвижность молекулярных цепей является одним из главных факторов, определяющих способность полимеров к радиационно-химическому сшиванию при воздействии ионизирующих излучений [2].

В то же время было показано, что при ориентации аморфно-кристаллических полимеров происходит увеличение числа держащих цепей [5, 6] и существенно снижается сегментальная подвижность в аморфных

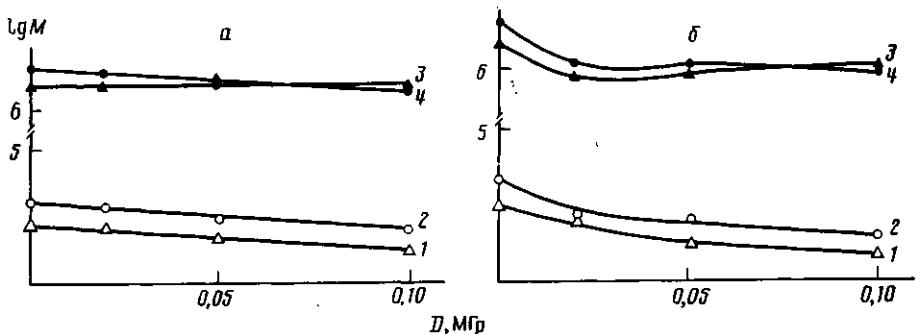


Рис. 5. Зависимости от дозы облучения M_n низкомолекулярной компоненты (1, 2) и M_w высокомолекулярной компоненты ММР (3, 4) для неориентированных (а) и ориентированных (б) образцов 1 (1, 3) и 2 (2, 4)

зонах. Снижение сегментальной подвижности приводит к росту отношения скоростей процессов деструкции и сшивания (β/α), и полимер может из сшивавшегося превратиться в деструктирующий [7]. Увеличение отношения β/α наблюдается и при облучении ориентированного сополимера ВДФ с ТФЭ, что видно из уменьшения величины гель-фракции образцов 1 и 2 по мере ориентации полимера при одних и тех же дозах облучения (рис. 2, кривая 3) и из ранее полученной зависимости величины гель-фракции от степени ориентации [8]. При этом для обоих ориентированных образцов наблюдается единая зависимость величины гель-фракции от дозы облучения.

Интересно выяснить, как при облучении будет изменяться ММР ориентированного сополимера ВДФ с ТФЭ. Исходные образцы 1 и 2 сополимера ВДФ с ТФЭ были ориентированы пятикратной вытяжкой при 130° и скорости деформации $5 \cdot 10^{-3}$ м/с. Гель-точка в ориентированных образцах сильно смешена по сравнению с исходными в область больших доз облучения (рис. 2) из-за того, что ориентация образцов приводит к увеличению числа держащих цепей и снижает сегментальную подвижность макроцепей в аморфной зоне полимера.

Было установлено, что у ориентированных образцов при облучении ($D < 0,07$ МГр) значительно увеличивается ВМК по сравнению с исходными образцами до достижения гель-точки (рис. 4). В то же время нарастание доли гель-фракции происходит медленнее. Как видно из рис. 5, б, ММ обеих компонент ММР ориентированных образцов уменьшается в 1,5–2 раза в интервале $D < 5$ Мрад, и последующее увеличение дозы облучения не снижает ММ золь-фракции.

Эти результаты, надо полагать, являются следствием того, что при облучении ориентированного полимера деструкции подвергаются преимущественно держащие нагрузку (напряженные) цепи. Проявляется это, в частности, в незначительном уменьшении молекулярной массы ВМК, поскольку доля держащих нагрузку цепей в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах, как известно, мала [9] и не превышает 10% от всего числа цепей в единице сечения полимера. Наблюдающийся значительный рост отношения $S_{\text{ВМК}}/S_{\text{золь}}$ показывает, что процессы сшивания в основном затрагивают НМК. Подтверждением деструкции цепей, держащих нагрузку, является и резкое уменьшение разрывной прочности при облучении ориентированного ПВДФ уже при малых дозах.

Таким образом, можно полагать, что на начальной стадии облучения ориентированного сополимера ВДФ с ТФЭ (до точки гель-образования), процессы сшивания затрагивают преимущественно низкомолекулярные цепи, из которых в основном образована аморфная часть полимера. Имеющиеся в аморфной зоне полимера держащие нагрузку цепи, относящиеся к ВМК, подвергаются деструкции, но они составляют малую долю от всех цепей, поскольку большая часть высокомолекулярных цепей включена в кристаллиты. Такое различие в поведении низкомолекулярных и высо-

комолекулярных цепей в аморфной зоне при облучении связано с малой сегментальной подвижностью и напряженностью цепей, держащих нагрузку. В результате наблюдается изменение соотношения НМК и ВМК в полимере, при этом доля ВМК растет за счет сшивания НМК, а незначительное изменение молекулярной массы ВМК определяется деструкцией цепей, держащих нагрузку.

Полученные данные позволяют считать, что результаты радиационно-химического воздействия при малых дозах ($D < 0,05$ МГр) существенно зависят от ММР исходных сополимеров ВДФ с ТФЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чарлзби А. Ядерное излучение и полимеры. М., 1962. С. 519.
2. Модификация структуры и свойств полимеризационных пластмасс./Под ред. Сироты А. Г. Л., 1981. С. 146.
3. Будтов В. П., Оtradina Г. А., Рыкин Г. А., Федорович Е. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 25. № 7. С. 530.
4. Будтов В. П., Отрадина Г. А. // Тез. докл. II Всесоюз. симпос. по жидкостной хроматографии. Черноголовка, 1982. С. 48.
5. Куксенко В. С., Слуцкер А. И. // Механика полимеров. 1970. № 1. С. 43.
6. Куксенко В. С., Овчинников В. А., Слуцкер А. И. // Механика полимеров. 1969. № 6. С. 1002.
7. Сирота А. Г., Верховец Л. П., Утевский Л. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 9. С. 661.
8. Хлябич П. П., Верховец А. П., Сирота А. Г. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 8. С. 1903.
9. Peterlin A. // J. Macromolec. Sci. B. 1972. V. 6. № 4. P. 583.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
21.VII.1987

INFLUENCE OF IONIZING IRRADIATIONS ON THE MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF THE VINYLIDENE FLUORIDE — TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER

Khlyabich P. P., Otradina G. A., Budtov V. P., Sirota A. G.

Summary

The change of MMD of the vinylidene fluoride — tetrafluoroethylene copolymer under the action of ionizing irradiation has been studied. The initial MMD is a bimodal one. The threshold of the gel fraction formation has been determined and the change of low- and high-molecular components of MMD has been separately studied. The cross-linking on the initial stage of irradiation proceeds presumably in the low-molecular part of a polymer. The effect of orientation on the change of MMD has been also studied.