

УДК 541(64+15):536.6

B. A. Берштейн, A. Г. Сирота, Л. М. Егорова, В. М. Егоров

**ИЗМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
ПОЛИОЛЕФИНОВ, ВЫЗВАННЫЕ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИМИ
ВОЗДЕЙСТВИЯМИ**

Методом ДСК исследованы изменения молекулярной подвижности и устойчивость кристаллитов ПЭНП, сополимеров этилена и композиций на их основе в условиях облучения быстрыми электронами и длительного теплового старения радиационно-сшитых материалов. Стойкость композиций зависит от их состава, в частности от характера наполнителя. Обнаружена связь между характеристиками релаксационного и фазового переходов и деформационными свойствами композиций выше температуры стеклования.

Исследование превращений в полимерных материалах под влиянием радиации и последующего теплового старения важно как для выбора оптимальных режимов радиационной модификации свойств, так и для оценки их сравнительной эксплуатационной стойкости. Применительно к ПЭ этому вопросу посвящено много работ [1–5], результаты которых, однако, во многом неоднозначны. Например, приводились данные, доказывающие возможность полной аморфизации ПЭ при облучении [1], неизменности степени кристалличности χ до доз 600 Мрад [6] и роста χ в облученном ПЭ [7]. Для оценки структурных превращений в полимерах в рассматриваемых условиях — изменений в параметрах фазовых и релаксационных переходов — особенно информативен метод ДСК. Систематические исследования облученных полимеров (в основном ПЭ) этим методом проведены лишь в последнее время [7–11]. При этом оценивали преимущественно влияние облучения на параметры плавления; в работах [9, 11] методом ДСК исследовали также изменения под влиянием облучения в различных молекулярных элементах неупорядоченных областей ПЭ (в четырех температурных областях проявления релаксационных переходов). Цель настоящей работы — изучение методом ДСК изменений подвижности и параметров плавления ряда термостабилизированных композиций на основе полиолефинов, вызванных облучением быстрыми электронами и последующим тепловым старением.

Опыты выполняли на образцах ПЭНП марки 15303-003, сополимеров этилена с 10 вес.% винилацетата (СЭВ) или 1 вес.% гексена (СЭГ), их смесей и композиций, содержащих помимо термостабилизатора бисалкофена ПГ-Ф антиприены (декабромдифенилоксид с трехокисью сурьмы) и другие добавки или тонкодиспергированную гидроокись алюминия с размерами частиц ~ 5 мкм. Содержание термостабилизатора составляло 2%, декабромдифенилоксида — 15%, трехокиси сурьмы — 7,5% и гидроокиси алюминия — 55%.

Облучение образцов проводили при 393 К в среде воздуха на ускорителе ИЛУ-6 до доз $D=25$, 100 и 225 Мрад (мощность дозы 8 Мрад/мин), а тепловое старение — в течение 300 и 600 ч при 448 К¹. Измерения выполняли на калориметре DSC-2 «Perkin-Elmer» по описанной ранее методике [11, 12]. Образцы массой 20–30 мг и диаметром 5 мм вырезали из пластин толщиной 1 мм, отпрессованных при 430 К и давлении 3,5 МПа с последующим охлаждением со скоростью 20 град/мин. Оценивали температурные характеристики релаксационных и фазового (плавление) переходов, степень кристалличности χ , энергии активации релаксационных переходов.

¹ Авторы выражают благодарность А. В. Лысову и В. А. Сироткиной за помощь в подготовке образцов.

Температуры плавления и степень кристалличности облученных композиций на основе полиолефинов. $v = 20$ град/мин

Состав композиции		Значения $T_{\text{пл}}(\text{К})/\kappa (\%)$ при следующих условиях									
полиолефин	добавка	исходный	25 Мрад	25 Мрад + +300 ч, 448 К	25 Мрад + +600 ч, 448 К	100 Мрад	100 Мрад +300 ч, 448 К	100 Мрад + +600 ч, 448 К	225 Мрад	225 Мрад + +300 ч, 448 К	225 Мрад + +600 ч, 448 К
ПЭНП	Термостабилизатор	388	388	385	384	388	—	—	388	—	—
		22	22	22	22	22	—	—	21	—	—
СЭВ	»	374	372	369	369	375	354	350	374	347	345
		26	23	22	22	22	15	13	26	11	10
СЭВ	Термостабилизатор и антипирены	374	371	371	368	374	363	363	378	357	356
		20	22	21	20	28	17	21	26	21	21
СЭВ	Термостабилизатор и гидроокись алюминия	374	373	371	357	371,358	342	333	370,355	345	333
		22	26	20	13	31	12	11	33	~10	~8
СЭВ : СЭГ≈3 : 1	То же	401,370	401,398	397,369	350	402,398	370	343	401,398	343,327	328
		42	38	36	20	38	16	12	39	~11	~10
ПЭНП : СЭВ≈5 : 1	Термостабилизатор	387,371	384,366	384	383	386	368	362	385,363	372	346
		41	42	40	40	39	29	28	38	26	22
ПЭНП : СЭВ≈1 : 1	»	383,375	384,375	380	380,372	383,361	370,357	342	382,358	347	344
		32	33	33	33	36	30	25	37	18	15
ПЭНП : СЭВ≈1 : 1	Термостабилизатор и антипирены	383,371	382,371	383	381,373	382,357	373,360	372,360	382,357	368	364
		30	34	32	29	34	28	29	32	28	24

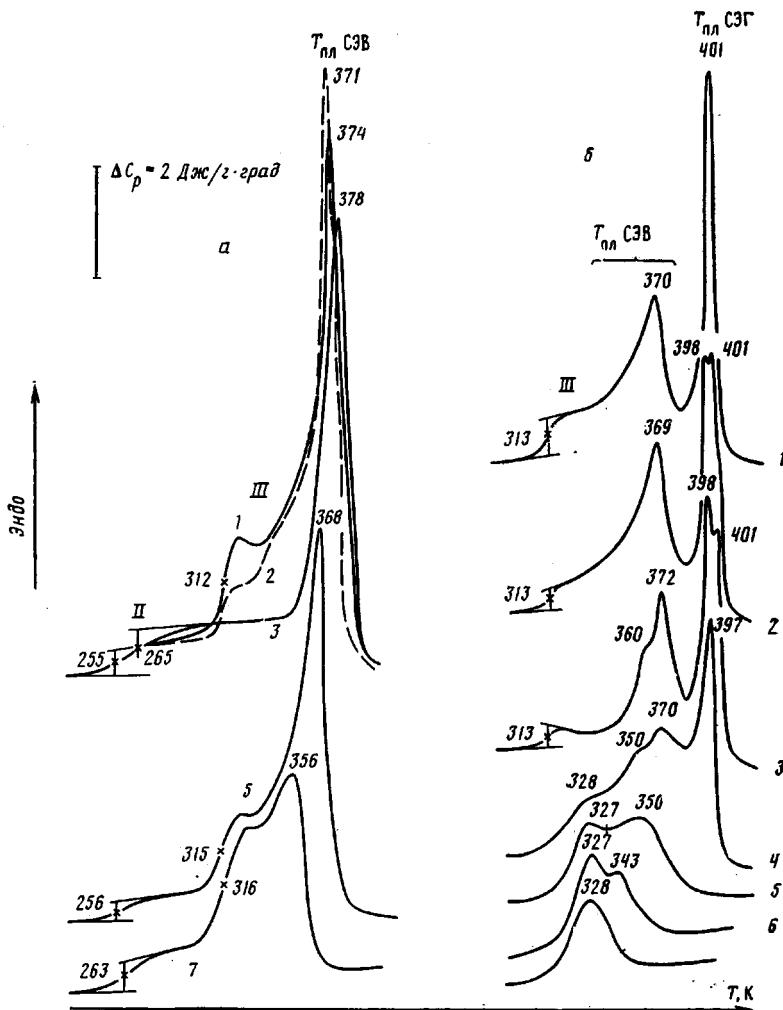


Рис. 1. Кривые ДСК композиций на основе СЭВ и антипиренов (а) и смеси СЭВ и СЭГ, наполненной гидроокисью алюминия (б). Указаны температуры переходов, $v=20$ град/мин. Характеристики исходного (I) и облученных образцов (2–7): 2 – 25 Мрад, 3 – 225 Мрад, 4 – 25 Мрад + 300 ч старения, 5 – 25 Мрад + 600 ч старения, 6 – 100 Мрад + 600 ч старения, 7 – 225 Мрад + 600 ч старения

На рис. 1 и 2 даны примеры кривых ДСК исследованных материалов при 230–420 К и их изменений в результате облучения и теплового старения. В таблице приведены значения T_{pl} и χ ряда композиций. Ранее в ПЭВП калориметрически наблюдали аррениусовскую релаксацию I (при 150–200 К), связанную с сегментальным движением в неупорядоченных областях, свободным от влияния кристаллитов; ей отвечает очень малая теплота размораживания движения [12]. В исследованных композициях этот переход из-за малости эффектов четко обнаружить не удалось.

На всех полученных кривых ДСК в области кооперативного перехода стеклования (релаксация II, 240–280 К) наблюдали ступеньку теплоемкости $\Delta C_p \approx 0,2\text{--}0,6 \text{ Дж/г·град}$ (в расчете на полимерную часть образца). Эта величина максимальна для СЭВ. Определяемая на полувысоте ступеньки при скорости нагревания $v=20$ град/мин, $T_c=255\pm 5$ К и после облучения возрастила на 5–15 К.

Наибольшим оказалось действие облучения на интенсивность релаксации III, которой отвечала ступенька ΔC_p , 0,6–0,8 Дж/г·град при 310–320 К (рис. 1, а и 2, а); согласно работам [12, 13], этот переход связан с размораживанием движения в слабоизогнутых проходных цепях и складках. С ростом дозы облучения эта ступенька уменьшалась и даже

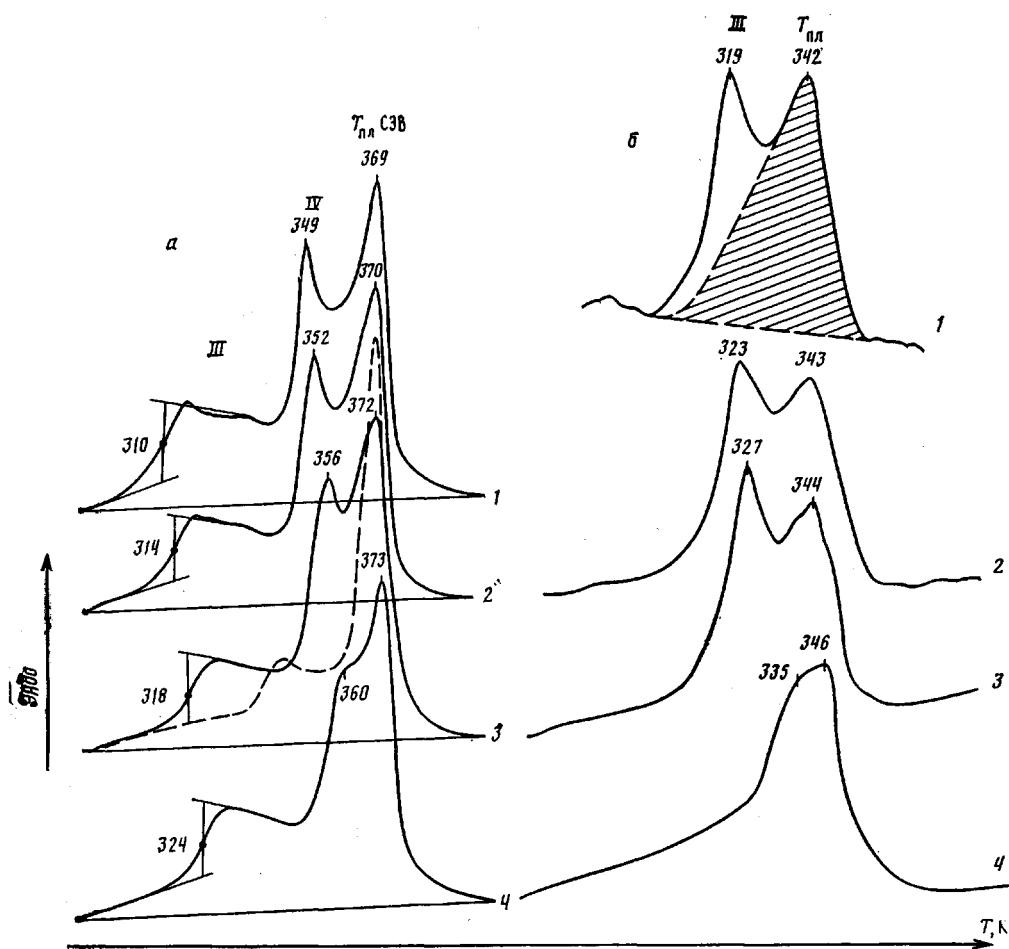


Рис. 2. Кривые ДСК, полученные при $v=5$ (1), 10 (2), 20 (3) и 40 град/мин (4) для композиций СЭВ + антипарафены, отожженных в течение 5 ч при 353 К (а), и СЭВ + гидроокись алюминия после облучения до 225 Мрад и последующего старения в течение 300 ч при 448 К (б). Штриховая кривая – СЭВ + антипарафены после облучения до 225 Мрад. Цифры у кривых – температуры переходов

исчезала вообще (рис. 1 и 2, а). Иногда ступенька смешалась на 15–30 К в сторону высоких температур или трансформировалась в две ступеньки – пониженную исходную и новую при большей температуре. Эти эффекты подавления релаксации III были вызваны радиационно-химическим сшиванием названных молекулярных элементов (его влияние на пластичность описано ниже); процесс, несомненно, ускорялся участием в нем кислорода воздуха, поскольку при облучении ПЭНП в среде аргона этот эффект был слабее [11]. Старение облученных образцов при 448 К, т. е. в условиях расплавления кристаллитов и рекристаллизации при охлаждении, приводило к восстановлению и даже увеличению ступеньки ΔC_p при 310–320 К (рис. 1, а).

При температурах на $\sim 20^\circ$ ниже $T_{\text{пл}}$ основной вклад в повышение теплоемкости ПЭ вносит размораживание движения в выпрямленных проходных цепях (релаксация IV) [12, 13]. При 393 К их подвижность заторможена и скорость радиационной деструкции намного превышает скорость сшивания [14]; уменьшение теплоемкости ПЭВП при этих температурах было связано с деструкцией цепей [11]. Такого же рода эффекты наблюдали и в данной работе (рис. 1, а, кривые 1 и 3; рис. 2, кривые 2). В последнем случае для предварительно отожженного образца, а также для некоторых сильнооблученных образцов, подвергнутых тепловому старению, эндотермы на кривых ДСК напоминают двойные пики плавления

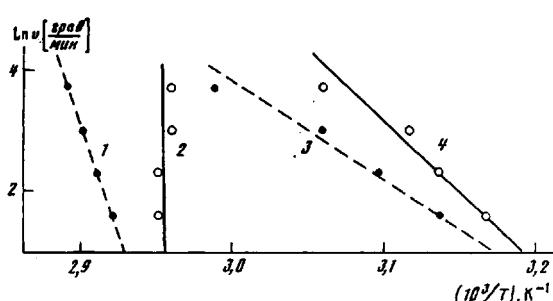


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температур максимумов эндотермических пиков, показанных на рис. 2, б, от скорости нагревания, согласно непосредственным экспериментальным данным (1, 3) и данным, откорректированным с учетом термического запаздывания (2, 4). 1, 2 — фазовый переход, 3, 4 — релаксационный

Рис. 4. Зависимость разрывной деформации от величины ступенек теплоемкости при 310–320 К на кривых ДСК для различных композиций на основе полиолефинов, в том числе подвергнутых облучению до доз 25–225 Мрад

(рис. 2). Оказалось, однако, что это не так: более высокотемпературный пик отвечает плавлению, а второй — релаксации IV (рис. 2, а) или III (рис. 2, б). Сканирование этих дублетов с разными скоростями $v=5-40$ град/мин показало, что пик плавления смещается при этом на 4° . Это обусловлено методической причиной — термическим запаздыванием, величина которого при массе образцов 20–30 мг и неизменной их форме была одинаковой, вне зависимости от $T_{пл}$ полиолефина; экстраполяция линейных зависимостей $T_{пл}(v^{1/2})$ к $v=0$ дала истинные температуры плавления $T_{пл}''=T_{пл}^{v=20}-(7\pm1)$ [15]. При массе <1 мг этот «перегрев» для ПЭВП в различном состоянии не превышал $2-3^\circ$ [16, 17]. В то же время более низкотемпературные пики дублетов на рис. 2 с изменением v смещаются на 11 и 16° , что указывает на их релаксационную природу. Характерные зависимости температур пиков $T(\ln v)$, построенные также с учетом и исключением термического запаздывания, представлены на рис. 3. На их основе были определены энергии активации, отвечающие релаксационным пикам $Q=-\frac{Rd\ln v}{d(1/T)}$, оказавшиеся равными ~ 350 и 200 кДж/моль; согласно работе [12], они типичны для релаксаций IV (рис. 2, а) и III (рис. 2, б). Отметим, что в случае рассмотренных дублетов оценка χ , т. е. площади пика плавления, может быть сделана лишь приближенно (заштрихованная область на рис. 2, б).

Радиационная устойчивость кристаллитов зависела прежде всего от состава термостабилизированной композиции (таблица). В случаях, когда использовался ненаполненный полиолефин одного вида (СЭВ или ПЭНП), при $D<225$ Мрад они оказывались устойчивыми: параметры χ и $T_{пл}$ практически не изменялись. В случае композиций на основе смесей полиолефинов последние кристаллизовались раздельно (рис. 1, б, пики плавления при 370 для СЭВ и 401 К для СЭГ) и облучение влияло в основном на сополимеры, например, $T_{пл}$ СЭВ снижалась на $8-17^\circ$. Как и ранее для ПЭВП [11], облучение приводило также к образованию дублетной эндотермы плавления сополимеров, постепенному превращению исходного пика во вновь образовавшийся, отстоящий от него на $3-10^\circ$. Так, на рис. 1, б видны раздвоение узкого пика плавления СЭГ (397–398 и 401 К) и указанная трансформация, а также появление вместо пика плавления СЭВ при 370 К дублета при 360 и 372 К.

Наполнители оказывали специфическое влияние на параметры плавления композиций. Естественно было ожидать, что, изменяя надмолекулярную структуру, плотность упаковки, подвижность в полимере, напол-

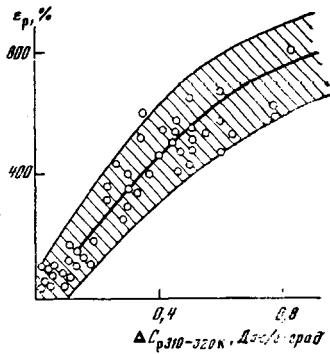


Рис. 4

нители могут влиять на радиационно-химические превращения, концентрацию свободных радикалов, создаваемых облучением, и особенно — на пострадиационные термоокислительные процессы при тепловом старении [2, 5].

Как видно из таблицы, облучение наполненных композиций может приводить к существенному росту χ ; величина $T_{\text{пл}}$ СЭВ в присутствии гидроокиси алюминия при этом уменьшается, а антиприренов — повышается на 4°. Тепловое старение при 448 К, т. е. термоокислительные процессы дополнительной сшивки и деструкции, оказывало большее влияние на параметры плавления, чем предшествовавшее облучение; оно зависело от дозы облучения, состава композиции и длительности старения. Эффект старения ненаполненных образцов, спитых облучением до $D = 25$ Мрад, невелик: наблюдается лишь небольшое снижение $T_{\text{пл}}$. Однако с увеличением дозы возрастает и, например, $T_{\text{пл}}$ снижается после старения до уровня 345 К, а χ — в 2–2,5 раза.

Наиболее интенсивно деструкция кристаллической фазы происходила при тепловом старении композиций с гидроокисью алюминия, когда $T_{\text{пл}}$ уменьшалась до 330 К, а χ в 3–4 раза. В этом случае сильно аморфизованная полимерная матрица содержит лишь небольшие кристаллиты (согласно оценке по уравнению Томсона — Гиббса [18], размером ~ 30 – 40 Å), связанные частично сшивками, слабоизогнутыми цепями (рост ступеньки ΔC_s в области релаксации III). В присутствии антиприренов устойчивость полимерных кристаллитов резко повышалась: в некоторых случаях их $T_{\text{пл}}$ снижалась до ~ 360 К, а χ не изменялась даже после облучения до дозы 225 Мрад и последующего старения в течение 600 ч при 448 К. Более того, оказалось, что термоокислительный процесс старения здесь подавлен, а изменение $T_{\text{пл}}$ вызвано в основном плавлением облученных образцов: сшивки ингибировали рост кристаллитов при повторной кристаллизации. Это приводило к понижению $T_{\text{пл}}$ при втором сканировании в калориметре, тем большему, чем выше была концентрация сшивок. Качественно такой же эффект при втором сканировании облученного ПЭ отмечался и в отсутствие теплового старения [10].

Наблюдаемые изменения параметров плавления композиций, по-видимому, можно объяснить следующим образом.

Рост χ при облучении в условиях $T > T_c$ вызван, очевидно, деструкцией выпрямленных проходных цепей, препятствовавших кристаллизации. Это подтверждается, например, тем, что для композиций на основе СЭВ и антиприренов рост χ и $T_{\text{пл}}$ при облучении сопровождался снижением теплопроводности в области релаксации IV — при 350–360 К (рис. 1, а). (В случае ПТФЭ облучение до дозы всего 1–5 Мрад за счет указанного эффекта приводило к двукратному росту χ [19].)

Ограниченные изменения $T_{\text{пл}}$ полимеров при облучении в сторону ее уменьшения или повышения (таблица) не всегда связаны с изменением строения и размеров кристаллитов, эти изменения могут определяться действием двух конкурирующих эффектов — повышением свободной поверхностной энергии торцев кристаллитов γ_t и уменьшением энтропии плавления $\Delta S_{\text{пл}}$ при радиационном сшивании в неупорядоченных областях. Наблюдаемый экспериментально [20] первый эффект может приводить к снижению $T_{\text{пл}}$ на 10° и более, как это следует из уравнения Томсона — Гиббса [18]

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^0 \left(1 - \frac{2\gamma_t}{\Delta H_{\text{пл}} l_k \rho_k} \right),$$

где $T_{\text{пл}}^0 \approx 415$ К — равновесная температура плавления кристалла ПЭ, $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 294$ Дж/г и $\rho_k \approx 1$ г/см³ — его энталпия плавления и плотность, l_k — толщина кристаллита.

Согласно Флори [10, 21], при межмолекулярном сшивании конформационная энтропия расплава полимера снижается вследствие сохранения локальной упорядоченности в расплаве. В итоге $\Delta S_{\text{пл}}$ становится меньше

и для радиационно-сшивных систем

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}^0(D)} = \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} - \frac{\Delta S_x^0(D)}{\Delta H_{\text{пл}}^0},$$

где $T_{\text{пл}}^0(D)$ – равновесная температура плавления облученного (до дозы D) кристалла, а $\Delta S_x^0(D)$ – изменение конфигурационной энтропии расплава, обусловленное сшивками. Отсюда $T_{\text{пл}}^0(D) > T_{\text{пл}}^0$ и соответственно следует ожидать повышения экспериментальной $T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta S_{\text{пл}}$.

С таким объяснением согласуется, например, чувствительность дублета плавления ПЭВП к среде кислорода при облучении [10], действие которого ограничивается некристаллическими областями. Однако дублет и «перекачка» одного пика плавления в другой наблюдались у ПЭВП и при облучении в среде аргона [11].

Радиационное сшивание внутри плотноупакованной орторомбической решетки ПЭ, действительно, практически не происходит [6], но данные рентгеновского исследования и ДСК [22–24] показывают, что радиационное разрушение кристаллитов состоит в постепенном распространении процесса от поверхности в глубь ламелей через промежуточную стадию превращения орторомбической решетки в гексагональную или псевдогексагональную решетку, под которыми понимают различные «ротационные» фазы; при этом возникают азимутальный беспорядок, разуплотнение и повышенная подвижность цепей в кристалле. Последняя способствует про теканию диффузионной стадии радиационных процессов, постепенной деструкции кристаллитов. Характерно в этом отношении пропорциональное уменьшение κ и толщины ламелей ПЭ при облучении [24]. Роль такого механизма резкого снижения $T_{\text{пл}}$ при дозах облучения до 500 Мрад и более несомненна [11].

При радиационно-тепловых воздействиях на исследуемые материалы в особенно широких пределах изменялись $T_{\text{пл}}$ кристаллитов и интенсивность релаксации III (ΔC_p при 310–320 К), из механических характеристик – деформационные свойства. Обнаружено, что между пределом текучести σ_t композиций при 293 К и продольным размером кристаллитов l_k , оцененным по истинным температурам плавления (σ_t и l_k изменялись почти на порядок), соблюдается пропорциональная зависимость: σ_t (в МПа) численно равен $\sim 2 l_k$ (в нм) [15]. Это указывает на определяющую роль внутрималлярного сдвига для начала пластического течения в полиолефинах при $T > T_c$.

Для композиций в исходном состоянии и облученных до разных доз (25–225 Мрад) найдена корреляция между высотой ступеньки ΔC_p при 310–320 К и разрывным удлинением ε_p при 293 К (рис. 4). Смысл корреляции состоит в том, что именно сшивание слабоизогнутых проходных цепей и складок оказывается лимитирующим для реализации больших деформаций в облученных композициях: величина ε_p снижается при этом в десятки раз (от 600–800 до 30–50%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Чарлзби А. // Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. С. 195.
2. Финкель Э. Э., Брагинский Р. П. // Радиационная химия полимеров. М., 1973. С. 186.
3. Сирота А. Г. // Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л., 1984. С. 152.
4. Сирота А. Г. // Модификация структуры и свойств полимеризационных пластмасс. Л., 1981. С. 12.
5. Гордиенко В. П. // Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев, 1985. С. 174.
6. Patel G., Keller A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 2. P. 303, 323.
7. Bhateja S., Andrews E., Young R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 4. P. 523.
8. Gielanz G., Jungnickel B. // Colloid. and Polymer Sci. 1982. V. 260. № 8. P. 742.
9. Берштейн В. А., Егоров В. М., Егорова Л. М., Сирота А. Г. // Тез. докл. совещ. «Переработка, деструкция и стабилизация полимерных материалов». Ч. II. Душанбе, 1983. С. 18.
10. Zoepel F., Markovic V., Zilverman J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 10. P. 2017, 2033.

11. Берштейн В. А., Егорова Л. М., Егоров В. М., Сирота А. Г., Сироткина В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1810.
12. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 771.
13. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Попов А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
14. Сирота А. Г., Верховец А. П., Утевский Л. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 9. С. 661.
15. Берштейн В. А., Сирота А. Г., Егорова Л. М., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С.
16. Берштейн В. А., Савицкий А. В., Егоров В. М., Демичева В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 113.
17. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Препринты IV Междунар. симпз. по хим. волокнам. Т. I. Калинин, 1986. С. 132.
18. Вундерлих Б. // Физика макромолекул. Плавление кристаллов. Т. 3. М., 1984. С. 479.
19. Bhateja S. // J. Therm. Anal. 1984. V. 29. № 2. P. 297.
20. Марихин В. А., Берштейн В. А., Егоров В. М., Мясникова Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1983.
21. Flory P. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 12. P. 5222.
22. Ungar G., Keller A. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1273.
23. Vaughan A., Ungar G., Bassett D., Keller A. // Polymer. 1985. V. 26. № 5. P. 726.
24. Yoda O., Kurijama J., Odajama A. // J. Mater. Sci. Letters. 1982. V. 1. № 10. P. 451.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
28.I.1988

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

V. A. Bershtein, A. G. Sirota, L. M. Yegorova, V. M. Yegorov

**CHANGES IN THE STRUCTURE OF COMPOSITION ON THE BASIS
OF POLYOLEFINS SUBJECTED TO RADIATION-THERMAL ACTION**

S u m m a r y

Changes of molecular mobility and stability of crystallites of LDPE, copolymers of ethylene and compositions on their basis have been studied by DSC method in conditions of irradiation with fast electrons and durable heat ageing of radiation-crosslinked materials. Stability of compositions depends on their composition in particular on the character of a filler. The relation between characteristics of relaxational and phase transitions and strain properties of compositions above T_g is shown.