

УДК 541(64+15):539.2

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ОКТЕНОМ-1 И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ¹

© 2005 г. В. И. Селихова*, В. М. Неверов*, Е. А. Синевич**,
В. С. Тихомиров*, С. Н. Чвалун*

*Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

** Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова
Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 29.04.2004 г.
Принята в печать 26.08.2004 г.

С целью разработки подходов к модификации свойств нового класса сополимеров этилена с октеном-1 изучено воздействие γ -радиации при дозах 0.2–10 МГр на их структуру, механические и тепловые характеристики. Исследованы сополимеры с содержанием октеновых фрагментов 3.5–13 мол. % и степенью кристалличности 33–4%, а также разветвленный ПЭ низкой плотности и кристалличности. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что уже при небольших дозах облучения существенную роль играют процессы сшивания, проявляющиеся в появлении значительной доли гель-фракции, понижении разрывной деформации, изменении тепловых характеристик. По мере увеличения дозы происходит изменение структуры и тепловых характеристик, связанное с образованием в кристаллитах радиационных дефектов и со значительным уменьшением энтропии расплава за счет межмолекулярного сшивания. Сравнительное изучение радиационного поведения сополимеров этилена с октеном-1 и разветвленного ПЭ позволило выяснить роль различных типов кристаллитов и их чувствительность к воздействию излучения.

ВВЕДЕНИЕ

Использование металлоценовых катализаторов для синтеза полиолефинов и их сополимеров позволяет получать материалы с регулируемой молекулярной и надмолекулярной структурой и широким диапазоном физико-механических свойств, что делает их перспективными для исследования фундаментальной связи между структурой и свойствами полимерных материалов. Значительный интерес в этом ряду представляют сополимеры этилена с октеном-1, в которых количество гексильных ответвлений влияет на кристалличность, структуру кристаллов и их морфологию. Так, повышение концентрации октеновых фрагментов с 2.8 до 13.6 мол. % приводит к паде-

нию степени кристалличности с 33 до нескольких процентов и понижению температуры плавления [1, 2]. Сополимеры имеют сложное гетерофазное строение. Они содержат кристаллическую орто-ромбическую фазу, аморфную фазу и гексагональную мезофазу, образованную двумерно упорядоченными цепями [3, 4]. Различна и морфология кристаллитов: при увеличении содержания октеновых фрагментов наряду с ламеллярными появляются и бахромчато-мицеллярные кристаллиты, о чем свидетельствуют два установленных механизма кристаллизации и структурные наблюдения [2, 5, 6]. Такие системы являются новыми перспективными эластомерами, а их механическое поведение хорошо описывается моделью с двумя типами узлов сетки зацеплений: лабильными, образование которых обеспечивает в основном мицеллярные кристаллы, и более устойчивыми [2, 7], причем значительная доля материала находится в высокоэластическом состоянии.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32362).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).

Значения плотности и степени кристалличности образцов СЭО и разветвленного ПЭ

Образец	ρ^* , г/см ³	$\rho_{пл}$, г/см ³	$K_{\Delta H}$, %	$\rho_{пл}$ (г/см ³) при дозе облучения, МГр					
				0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
СЭО-902	0.902	0.905	33	0.905	0.905	0.905	0.907	0.907	0.913
СЭО-882	0.882	0.885	22	0.890	0.891	0.891	0.897	0.897	0.902
СЭО-870	0.870	0.875	12	0.875	0.875	0.875	0.879	0.879	0.892
СЭО-857	0.857	0.862	4	0.861	0.862	0.862	0.863	0.868	0.886
Разветвленный ПЭ	0.895	0.902	19	0.902	0.902	0.902	0.905	0.905	0.909

* ρ и $\rho_{пл}$ – плотность гранул и исходных пленок соответственно; $K_{\Delta H}$ – степень кристалличности исходных пленок.

Похожие молекулярную структуру и механические свойства должен иметь и разветвленный ПЭ очень низкой плотности, содержащий, как и сополимеры этилена и октена-1, короткие боковые цепи, число, длина и природа которых определяются условиями синтеза [8]. Однако структура и свойства сверхразветвленных ПЭ изучены крайне мало.

Очевидно, что исследование радиационных эффектов в этих композиционно однородных образцах разветвленного ПЭ низкой и очень низкой плотности и кристалличности принципиально важно: радиационная обработка является не только эффективным методом модифицирования свойств полимеров, но и дает возможность получить более полные представления о взаимосвязи структуры и поведения материала при деформации. Можно ожидать, что в таких низкокристаллических полиолефинах радиационно-химические превращения будут проходить с более высоким выходом, чем в обычных линейных ПЭ, так как в аморфной фазе выход основных радиационно-химических процессов имеет значительно более высокие значения по сравнению с кристаллическими областями. Облучение позволяет контролируемо повышать концентрацию межмолекулярных связей, меняя таким образом механическое поведение образцов.

Воздействие γ -облучения (дозы 25 и 200 кГр) на сополимеры этилена с октеном-1, содержащие 8.65 и 13.33 мол. % октена, изучали в работах [9, 10]. Было найдено, что облучение заметно сказывается на механических и тепловых свойствах образцов, однако при этих сравнительно небольших дозах структурных изменений в кристаллической фазе не наблюдали.

В настоящей работе исследовано действие γ -радиации при дозах 200 кГр–10 МГр на структуру, механические и тепловые свойства сополимеров этилена с октеном-1 с широким диапазоном плотности и кристалличности и различным содержанием октеновых фрагментов (3.5–13 мол. %), а также сверхразветвленного ПЭ низкой плотности и кристалличности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры этилена с октеном-1 (СЭО) ("DuPont Dow Elastomers") представляли собой гранулы плотности $\rho = 0.902$ –0.857 г/см³. Содержание октеновых фрагментов изменялось от 3.5 мол. % для $\rho = 0.902$ г/см³ до 13 мол. % для $\rho = 0.857$ г/см³. Для исследований использовали пленки толщиной 0.7–1 мм, полученные прессованием гранул при 160–180°C и давлении 15 МПа, с последующим медленным охлаждением под давлением до комнатной температуры. Плотность пленок была несколько выше плотности исходных гранул, что связано с увеличением кристалличности сополимера в процессе приготовления пленок. Степень кристалличности пленок $K_{\Delta H}$, измеренная методом ДСК, изменялась от 33 до 4%, монотонно понижаясь с уменьшением макроскопической плотности.

Пленки сверхразветвленного ПЭ готовили таким же способом из гранул с $\rho = 0.895$ г/см³ (материал предоставлен для исследований компанией "DuPont").

Условные обозначения образцов, плотности исходных гранул и пленок, а также степень кристалличности пленок $K_{\Delta H}$ приведены в таблице. Радиационную обработку образцов проводили в предварительно вакуумированных стеклянных ампулах на кобальтовой установке типа К-120000 при

комнатной температуре. Дозу изменяли от 0.2 до 10 МГр, мощность дозы составляла ~ 0.01 МГр/ч.

Структурные, механические и тепловые характеристики исходных и облученных образцов получали с применением комплекса структурных (рентгеновская дифракция под большими и малыми углами), механических и термодинамических (ДСК и ТМА) методов. Данные большеуглового рассеяния фиксировали на пленку (плоско-кассетная камера, установка УРС-2 с излучением $\text{Cu}K_{\alpha}$), а также с помощью дифрактометров ДРОН-3 и D8Advance фирмы "Bruker" (излучение $\text{Cu}K_{\alpha_1}$). Малоугловые измерения выполняли на установке КРМ-1 со щелевой коллимацией (излучение $\text{Cu}K_{\alpha}$).

Для определения механических свойств использовали образцы в виде двусторонних лопаток с рабочей частью 2.7×10 мм. Одноосное растяжение с постоянной скоростью 10 мм/мин проводили на испытательной машине Инстрон-6022 при комнатной температуре. Реальную деформацию ε^* полимера при значительных удлинениях определяли по изменению расстояния между метками на рабочей части образца. Номинальную σ_p и реальную σ_p^* прочность при разрыве находили по отношению разрывной силы к площади поперечного сечения образца до деформации и при разрыве соответственно. Модуль упругости E_0 оценивали как по кривым $\sigma-\varepsilon$, так и путем измерения деформации образцов под действием постоянных нагрузок с помощью катетометра КМ-6. В последнем случае нагружаемый образец помещали в прозрачную термостатируемую ячейку с окошком и прилагали несколько возрастающих нагрузок. Максимальную нагрузку выбирали так, чтобы деформация полимера не превышала 1–1.5%. Разгрузка практически полностью восстанавливала исходный размер измерительной базы. Ошибка определения E_0 не превышала обычно 10–15%, а результаты измерения E_0 разными методами совпадали.

Термомеханические испытания проводили на установке ТМА-40, входящей в комплект "Mettler TA-3000". Пленки размером 3×3 мм, помещенные на основание измерительного блока, накрывали кварцевой пластинкой, на которую постоянно действовала нагрузка величиной 0.02 Н. Деформацию измеряли по перемещению верхней границы образца. Нагревание проводили со ско-

ростью 10 град/мин. Температурный интервал измерений составлял от -100 до 130°C для сополимеров этилена с октеном-1 и от -100 до 200°C в случае сверхразветвленного ПЭ. Для предотвращения окисления образцов измерительную ячейку продували гелием.

Тепловые характеристики образцов получали с помощью термоанализаторов "Mettler TA-3000" и "Perkin-Elmer" (модель DSC-7) при скорости сканирования 10 град/мин. Кроме того, для учета рекристаллизационных процессов, происходящих при нагревании образцов, нагревание проводили со скоростью 1–20 град/мин. Точность определения температуры пика плавления T_p и теплоты плавления ΔH составляла $\pm 2^\circ\text{C}$ и $\pm 5\%$ соответственно. Эффективную степень кристалличности образцов по теплоте плавления $K_{\Delta H}$ определяли, как и в работе [2], по отношению измеренной ΔH к теплоте плавления полностью кристаллического ПЭ орторомбической фазы (290 Дж/г [11]), при этом величину ΔH оценивали по общей площади эндотермических пиков, начиная с 25°C .

Плотность пленок ρ измеряли в градиентной трубе этиловый спирт–вода при 25°C . Погрешность определения плотности не превышала 0.001 г/см³. Содержание гель-фракции находили методом селективной экстракции растворимой части кипящим *o*-ксилолом в приборе Сокслета при пропускании гелия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно нашим представлениям, исследуемые сополимеры этилена и октена имеют сложное гетерофазное строение. На их дифрактограммах (рис. 1) наблюдаются рефлексы 110 и 200 орторомбической фазы ПЭ, аморфное гало и близкий к нему по расположению рефлекс 100, соответствующий гексагональной мезофазе. По мере уменьшения плотности образцов и увеличения содержания октеновых фрагментов доля орторомбической фазы уменьшается, а псевдогексагональной и аморфной возрастает. В образце СЭО-857 орторомбическая фаза практически отсутствует, а профиль рассеяния представляет собой аморфное гало с наложенным на него максимумом, соответствующим гексагональной мезофазе. Угловое положение рефлексов на дифрактограммах также изменяется в зависимости от состава сополимера – рефлексы орторомби-

ческой и псевдогексагональной фаз при понижении плотности сополимера смещаются в сторону меньших углов, что соответствует увеличению межплоскостных расстояний d_{110} от 4.13 до 4.15 и $4.20 \pm 0.01 \text{ \AA}$, d_{200} от 3.73 до 3.75 и $3.80 \pm 0.01 \text{ \AA}$ для СЭО-902, СЭО-882 и СЭО-870. Величина d_{100}^h составляет 4.44, 4.47, 4.53 и $4.57 \pm 0.02 \text{ \AA}$ для СЭО-902, СЭО-882, СЭО-870 и СЭО-857. Такое поведение обусловлено повышением дефектности кристаллов при понижении плотности сополимера вследствие роста числа гексильных ответвлений. Отметим, что невысокая точность в определении d_{100}^h ($\pm 0.02 \text{ \AA}$) связана со сложностью выделения рефлекса гексагональной мезофазы, особенно в образцах СЭО-902 и СЭО-882, где преобладает орторомбическая фаза. В то же время в образцах СЭО-870 и СЭО-857, в которых основной является гексагональная мезофаза, трудно выделить рефлексы орторомбической фазы.

Отметим, что максимум, наблюдаемый на дифрактограммах в области 19.5° , можно также отнести к рефлексу 001 моноклинной фазы ПЭ. Однако отсутствие других интенсивных рефлексов, характерных для этой фазы, а также появление в растянутом до 700% образце СЭО-870 экваториальных максимумов вблизи 34.5° и 39.8° позволяет нам интерпретировать их (вместе с пиком при 19.5°) как рефлексы 100, 110 и 200 гексагональной мезофазы соответственно [4]. Рисунок 1 показывает, что с увеличением содержания гексильных ответвлений возрастает полуширина рефлексов 110 и 200. Рассчитанный из интегральной полуширины рефлекса 110 поперечный размер кристаллита падает при повышении содержания гексильных ответвлений со 165 \AA для СЭО-902 до 110 \AA в СЭО-882 и далее до 80 \AA в СЭО-870. Качественно так же ведет себя и полуширина рефлекса 200 при изменении содержания октена, однако проведение количественных оценок невозможно из-за малой интенсивности этого рефлекса (рис. 1). Следует отметить, что приведенный размер кристаллита является величиной, которую можно использовать лишь в качестве сравнительной структурной характеристики исследуемых образцов СЭО, поскольку на полуширину дифракционной линии влияет не только размер, но и дефектность кристаллита. К сожалению, получить точные количественные оценки поперечного размера кристаллитов и их

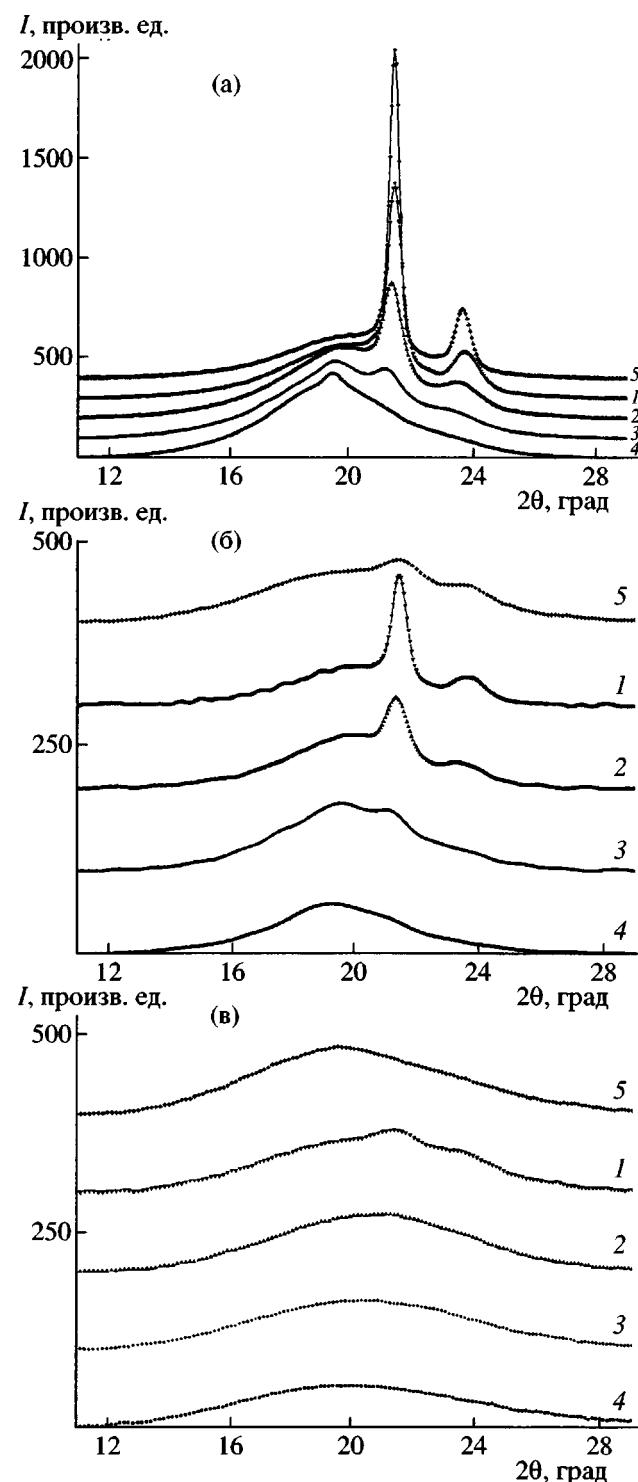


Рис. 1. Дифрактограммы исходных (а) и облученных дозами 5 (б) и 10 МГр (в) образцов СЭО-902 (1), СЭО-882 (2), СЭО-870 (3), СЭО-857 (4) и разветвленного ПЭ (5).

дефектности для образцов СЭО невозможно видеть из-за малых интенсивностей следующих порядков рефлексов 110 и 200.

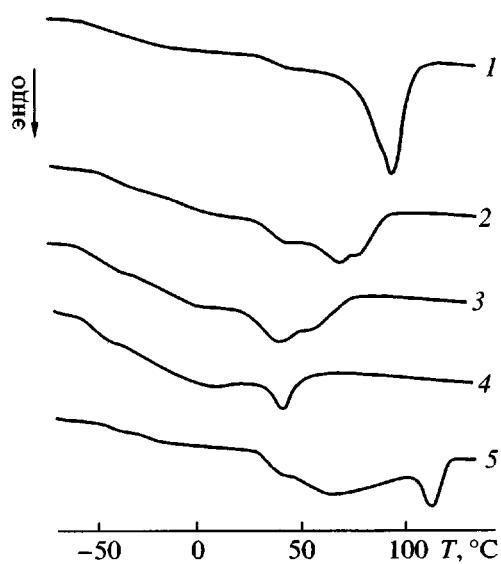


Рис. 2. ДСК-кривые нагревания в интервале $-70\ldots+150^{\circ}\text{C}$ исходных образцов СЭО-902 (1), СЭО-882 (2), СЭО-870 (3), СЭО-857 (4) и разветвленного ПЭ (5). Скорость нагревания 10 град/мин.

В отличие от сополимеров доля гексагональной мезофазы в пленках разветвленного ПЭ очень невелика – на профилях рентгеновского рассеяния в больших углах наблюдали только аморфное гало и максимумы, соответствующие орторомбической фазе ПЭ (рис. 1). Кроме того, поперечный размер кристаллита в разветвленном ПЭ значительно больше, чем в образцах СЭО-230 и 140 Å против 165 и 70 для СЭО-902 в направлениях, перпендикулярных плоскостям 110 и 200. Межплоскостные расстояния близки к соответствующим параметрам для СЭО-882, составляя 4.16 Å для d_{110} и 3.76 Å для d_{200} .

О разной надмолекулярной структуре сополимеров и разветвленного ПЭ свидетельствуют и различия в картинах малоуглового рентгеновского рассеяния. На кривых рассеяния исходных сополимеров имеется максимум, соответствующий большому периоду ~ 145 Å. Интенсивность максимума монотонно уменьшалась с понижением плотности образцов. На дифрактограммах разветвленного ПЭ максимум отсутствовал, однако наблюдали значительное диффузное рассеяние.

Использование метода абсолютных интенсивностей малоуглового рассеяния позволило заключить, что плотность кристаллической фазы в исходных образцах слабо (с 0.980 до 0.985 г/см³)

возрастает при уменьшении числа ответвлений. При этом гексагональная мезофаза и аморфная фаза неразличимы, вероятно, ввиду близких значений плотности, а значит, и малого фазового контраста. Плотность “совмещенной” фазы (аморфная плюс гексагональная мезофаза) составляет 0.857–0.865 г/см³. Она также растет с понижением содержания гексильных ответвлений в цепи.

О гетерофазном строении образцов свидетельствуют и результаты исследования процессов плавления и кристаллизации. ДСК-кривые нагревания исходных образцов СЭО (рис. 2) показывают, что плавление начинается почти сразу после расстекловывания при -40°C и заканчивается при $70\text{--}110^{\circ}\text{C}$ в зависимости от содержания октеновых фрагментов. Наблюдаются два эндо-термических пика. Первый – высокотемпературный пик для СЭО-902 отвечает, вероятно, плавлению кристаллитов орторомбической фазы. С ростом содержания октеновых фрагментов этот пик смещается в сторону более низких температур (с 98 до 64°C), а его площадь и соответственно доля орторомбической фазы уменьшаются. Второй – низкотемпературный пик (в области 40°C) на кривой плавления СЭО-902 очень небольшой. Его площадь увеличивается при переходе к СЭО-882, а в СЭО-870 он становится преобладающим. В СЭО-857 наблюдается только низкотемпературный пик плавления, который, по нашему мнению, соответствует плавлению гексагональной мезофазы. Следует отметить, что этот пик имеет сложную форму, особенно в образцах с низкой плотностью. Такую форму можно объяснить плавлением мелких и дефектных кристаллитов, появившихся в образцах при охлаждении до -70°C , и кристаллитов, образовавшихся при длительном (несколько месяцев) хранении образцов при комнатной температуре.

Для уменьшения влияния рекристаллизационных процессов на характеристики плавления образец вносили в калориметр при 25°C , затем за 3–5 мин понижали температуру до 20°C и сразу же начинали нагревание. На полученных кривых ДСК исходных образцов СЭО (рис. 3) наблюдаются такие же пики плавления, как и при сканировании от -70°C (рис. 2). Величины тепловых эффектов, измеренные по общей площади суммарного эндотермического пика, начиная с 25°C и до окончания плавления, были практически

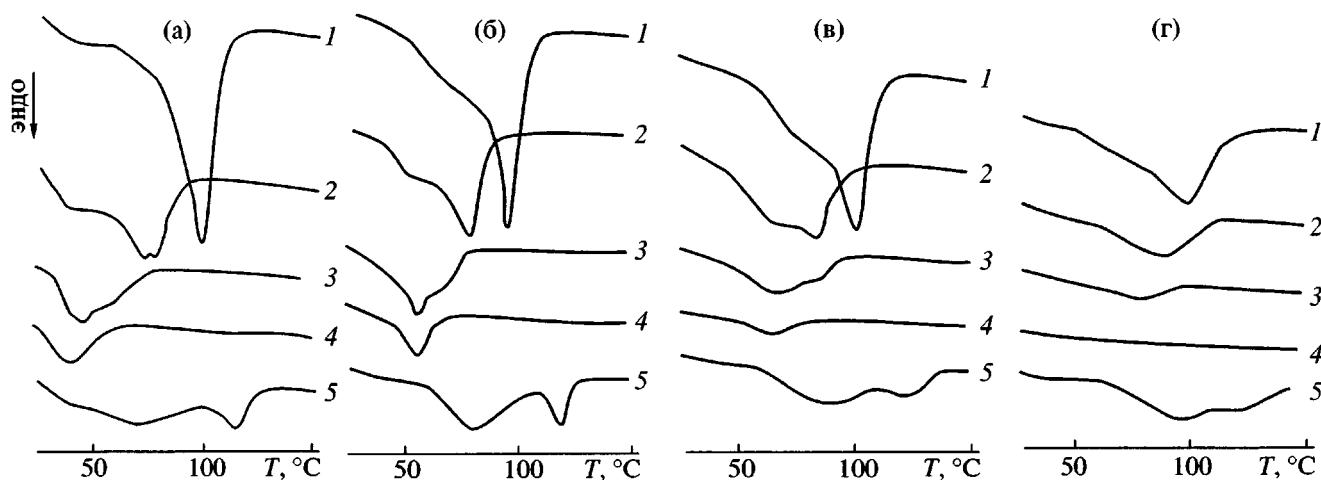


Рис. 3. ДСК-кривые нагревания в интервале 25–150°C исходных (а) и облученных дозами 1 (б), 5 (в) и 10 МГр (г) образцов СЭО-902 (1), СЭО-882 (2), СЭО-870 (3), СЭО-857 (4) и разветвленного ПЭ (5). Скорость нагревания 10 град/мин.

одинаковыми. При изменении скорости нагревания от 1 до 20 град/мин не происходило существенного изменения соотношения площадей высокотемпературных и низкотемпературных пиков плавления для каждого образца.

Расщепление высокотемпературного пика в СЭО-882, хорошо заметное при скорости нагревания 10 град/мин, связано с рекристаллизацией несовершенных кристаллов орторомбической фазы при нагревании, поскольку уменьшение скорости нагревания приводило к изменению формы этого двойного пика: низкотемпературное плечо пика уменьшалось, а высокотемпературное возрастало.

На кривых ДСК разветвленного ПЭ (рис. 2 и 3а) также наблюдали два пика: первый (широкий) с $T_n = 70^\circ\text{C}$ и второй (более узкий и хорошо выраженный) при $T_n = 114^\circ\text{C}$. Дополнительный эндо-термический эффект при 40°C на низкотемпературной части первого пика связан, вероятно, с плавлением рекристаллизованной части материала. Наличие двух основных пиков плавления, мало зависящих от скорости нагревания, и отсутствие на дифрактограммах гексагональной мезофазы позволяют предположить, что оба пика относятся к плавлению орторомбической фазы разветвленного ПЭ, состоящей, однако, из двух типов кристаллитов с разной степенью дефектности и(или) разными поперечным размером и длиной складки. Такая структура может быть связана

с молекулярной гетерогенностью разветвленного ПЭ и нестатистическим распределением разветвлений. Напомним, что для него характерно отсутствие большого периода, хорошо выраженного в сополимерах.

Сделанное предположение о различной природе пиков плавления в СЭО и разветвленном ПЭ подтверждается и результатами исследования кристаллизации образцов (рис. 4). На кривых охлаждения расплавов СЭО-902, СЭО-882 и СЭО-870 наблюдали узкие пики кристаллизации орторомбической фазы с большим низкотемпературным плечом. В СЭО-857 небольшой экзотермический эффект начинается вблизи 50°C и связан в основном с образованием гексагональной мезофазы. В то же время в образцах разветвленного ПЭ отчетливо выражены два пика кристаллизации, соответствующие двум основным пикам плавления.

Важно отметить, что теплота плавления исходных пленок СЭО линейно повышается с увеличением их макроскопической плотности (рис. 5). Однако исходные образцы разветвленного ПЭ не подчиняются этой закономерности, показывая более низкое значение ΔH при сопоставимой макроскопической плотности. Так, по теплоте плавления образцы разветвленного ПЭ близки к СЭО-882, но имеют значительно большую плотность. Это также служит аргументом в пользу различной природы низкотемпературных пиков

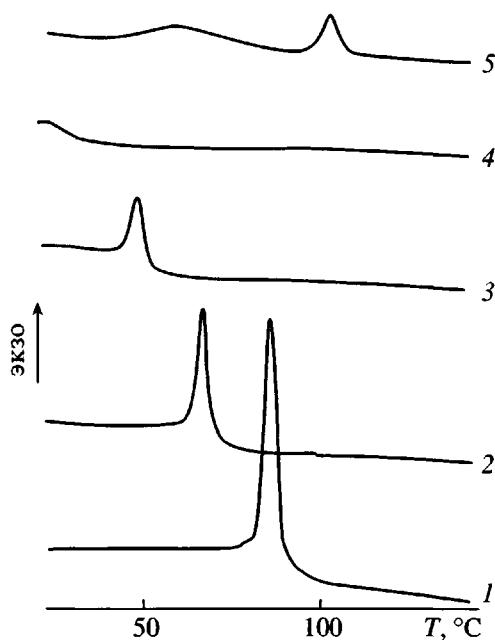


Рис. 4. ДСК-кривые охлаждения расплавов СЭО-902 (1), СЭО-882 (2), СЭО-870 (3), СЭО-857 (4) и разветвленного ПЭ (5). Скорость охлаждения 1 град/мин.

плавления в СЭО и разветвленном ПЭ, а именно, плавления гексагональной мезофазы, близкой по плотности к аморфной фазе, в первом случае и плавления дефектных, но более плотных ромбических кристаллов – во втором.

С разным молекулярным и надмолекулярным строением СЭО и разветвленного ПЭ связано и различное изменение их структурных, тепловых и механических характеристик после облучения. Заметные изменения в кристаллической структуре образцов СЭО наблюдали лишь, начиная с дозы 2 МГр. При увеличении дозы до 5 МГр рефлексы значительно расширяются, их интенсивность падает, а при 10 МГр они практически исчезают, так что разделение рефлексов ортотромбической фазы, гексагональной мезофазы и аморфного гало становится невозможным (рис. 1). Поперечный размер кристаллита в образце СЭО-902, определенный из рефлексов 110 и 200, падает от 165 до 145 Å и от 70 до 50 Å соответственно при облучении дозой 5 МГр. Так же ведут себя и образцы сополимеров более низкой плотности. Межплоскостные расстояния d_{110} и d_{200} ортотромбической фазы увеличиваются (особенно d_{200}) при дозах, превышающих 2 МГр, что, очевидно, связано с образованием в кристаллитах значи-

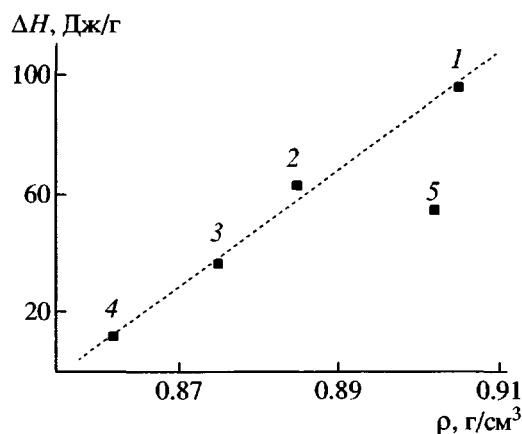


Рис. 5. Зависимость теплоты плавления от плотности исходных образцов СЭО-902 (1), СЭО-882 (2), СЭО-870 (3), СЭО-857 (4) и разветвленного ПЭ (5).

тельного числа радиационных дефектов. Исследование линейного ПЭ показало [12], что наблюдаемое при облучении уширение экваториальных рефлексов связано во многом с появлением нарушений второго рода в кристаллической решетке. Рефлекс, соответствующий гексагональной мезофазе, практически не изменяет положения при всех дозах от 0.2 до 5 МГр.

Структурные изменения в разветвленном ПЭ начинаются при заметно меньших дозах облучения; так, уже при 0.2 МГр межплоскостные расстояния d_{110} и d_{200} увеличиваются до 4.18 и 3.78 Å и продолжают расти до 4.23 и 3.82 Å при дозе 5 МГр. Рефлексы сильно расширяются, интенсивность их падает и становится малой уже при дозе 5 МГр, а при 10 МГр они не разрешаются, так что картина рассеяния представляет собой широкое аморфное гало.

При облучении всех исследуемых сополимеров заметно понижалась интенсивность малоуглового максимума при практически неизменном большом периоде. Этот эффект обусловлен уменьшением контраста за счет понижения плотности кристаллической фазы вследствие роста ее дефектности (о чем свидетельствуют приведенные выше данные), а также за счет увеличения плотности аморфной фазы. Из измерения абсолютной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния следует, что рост плотности аморфной фазы начинается с дозы около 2 МГр (0.875–0.885 г/см³), а в результате облучения дозой 10 МГр плотность аморфной фазы достигает

0.885–0.890 г/см³. Полученные данные подтверждаются и ИК-спектроскопическими исследованиями, показавшими заметное повышение интенсивности полосы 1720 см⁻¹, относящейся к колебаниям групп CO, по мере роста дозы. Это позволяет предположить, что плотность аморфной фазы увеличивается и за счет пострадиационного окисления образцов. Свидетельством окисления служит также рост макроскопической плотности образцов, особенно значительный при высоких дозах в низкокристаллических образцах (таблица). При облучении разветвленного ПЭ качественных изменений картины малоуглового рассеяния обнаружено не было.

Облучение образцов сопровождалось значительными изменениями тепловых свойств образцов. С повышением дозы оба пика плавления СЭО сужались, увеличиваясь по высоте, а затем начинали расширяться, уменьшаясь по площади (рис. 3). При 10 МГр в образцах СЭО пики плавления сливались, образуя один размытый пик, тогда как в разветвленном ПЭ, несмотря на большую ширину, они оставались разделенными. Темплота плавления образцов СЭО заметно понижалась, начиная с дозы 2 МГр (рис. 6а). Скорость падения ΔH при дальнейшем облучении зависела от исходной кристаллической структуры образца. Более устойчивым оказался сополимер с максимальной степенью кристалличности (СЭО-902). Темплота плавления его уменьшалась в 2 раза при дозе 10 МГр. При той же дозе наблюдали соответственно трех- и шестикратное понижение значений ΔH образцов СЭО-882 и СЭО-870. В образце с наименьшей плотностью (СЭО-857) при 10 МГр пик плавления становился незаметным (рис. 3г). Отличительной особенностью разветвленного ПЭ является его большая по сравнению с СЭО устойчивость к воздействию радиации: темплота плавления разветвленного ПЭ не изменилась после облучения дозой 2 МГр, а при 10 МГр понижалась в меньшей степени, чем в образцах СЭО (рис. 6а).

Полученные данные свидетельствуют о том, что в орторомбических кристаллитах разветвленного ПЭ и СЭО-902 радиационные процессы, вызывающие нарушения кристаллической решетки, происходят с более низким выходом, чем в кристаллитах СЭО низкой плотности (особенно СЭО-857). Это согласуется с предположением о том,

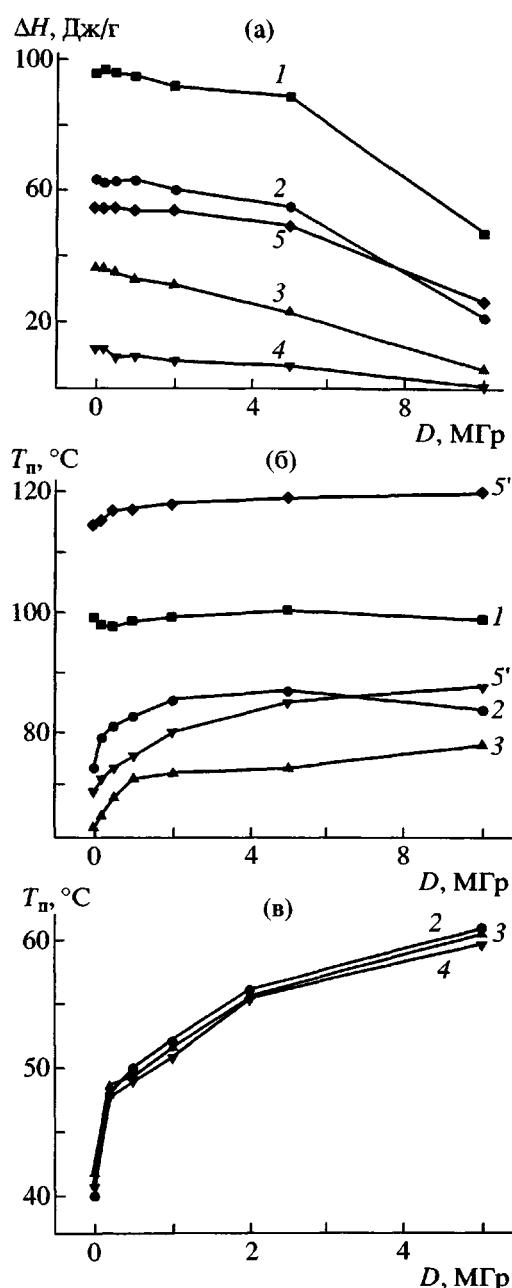


Рис. 6. Зависимость от дозы облучения температуры плавления T_m (б) и теплоты плавления ΔH (а) при скорости нагревания 10 град/мин орторомбической (б) и псевдогексагональной фазы (в) образцов СЭО-902 (1), СЭО-882 (2), СЭО-870 (3), СЭО-857 (4) и разветвленного ПЭ (5); 5' и 5'' – T_m первого и второго пиков плавления орторомбической фазы.

что в сополимерах с минимальной плотностью высокая молекулярная подвижность способствует радиационному сшиванию. Данный факт подтверждается и наблюдаемым изменением температуры плавления исследуемых образцов при облучении.

Обнаружено, что в отличие от линейного ПЭ [13, 14] температура плавления как СЭО, так и разветвленного ПЭ возрастала с увеличением дозы. При этом повышалась температура обоих пиков плавления; для высокотемпературного – вплоть до дозы 5 МГр в СЭО-902 и СЭО-882, с небольшим падением (на 1–2°C) при 10 МГр и монотонным ростом в СЭО-870 и разветвленном ПЭ (рис. 6б, 6в). Наибольшее повышение на 20°C наблюдали для низкотемпературных пиков плавления гексагональной мезофазы и особенно при дозе до 1 МГр. Значительный рост T_g на 10°C при малых дозах можно отметить и для пиков плавления орторомбической фазы в СЭО-882 и СЭО-870. Принципиальные отличия в изменении значений T_g при облучении исследуемых образцов и линейного ПЭ, температура пика плавления которого уменьшалась при дозах до 5 МГр [13, 14], связаны с определяющей ролью сшивания и с меньшим вкладом деструкции цепей при облучении СЭО и разветвленного ПЭ по сравнению с линейным ПЭ. Падение энталпии плавления и одновременный рост температуры плавления однозначно свидетельствуют о значительном понижении энтропии расплава облученных образцов как сополимеров, так и разветвленного ПЭ. Менее значительный рост T_g основного пика плавления в СЭО-902 и в разветвленном ПЭ до дозы 5 МГр можно объяснить меньшим выходом сшивания в орторомбической фазе и соответственно большей энтропией расплава.

При облучении образцов разветвленного ПЭ дозой 10 МГр T_g увеличивалась, причем рост T_g двух пиков плавления был разным – больший (на 18°C) для низкотемпературного и меньший (на 5°C) для высокотемпературного пика. Это, вероятно, свидетельствует как о рекристаллизации наиболее дефектных и мелких кристаллитов орторомбической фазы, так и о большем выходе сшивания в низкоплавких кристаллитах разветвленного ПЭ в процессе облучения. Резкое увеличение температуры плавления при небольших дозах может быть также связано с эффектами рекристаллизации и отжига за счет повышения температуры образцов при облучении. Дальнейший более плавный рост T_g (при дозах, превышающих 2 МГр) определяется в основном уменьшением энтропии расплава за счет межмолекулярного сшивания.

Для оценки влияния эффектов отжига и сшивания на рост температуры плавления образцов при облучении были сопоставлены кривые ДСК облученных и отожженных длительное время (от 25 до 120 ч) образцов. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при облучении образцов температура повышалась до 40°C, приближаясь к температуре плавления гексагональной мезофазы, приводя к росту T_g за счет рекристаллизации низкоплавких кристаллитов гексагональной мезофазы и самых мелких и дефектных кристаллитов орторомбической фазы. Увеличение высоты пиков плавления с одновременным их сужением и повышением T_g , наблюдаемоеся на кривых ДСК исследуемых образцов при дозах ≤ 1 МГр, связано с рекристаллизацией в процессе облучения не полностью сшитого материала.

Проведенные термомеханические испытания свидетельствуют об определяющей роли сшивания при облучении сополимеров этилена с октеном-1 и разветвленного ПЭ. Как видно из кривых ТМА исходных образцов (рис. 7), повышение температуры от -70 до 0°C сопровождается линейным ростом размеров за счет расширения материала, затем скорость роста заметно увеличивается, и начиная с некоторой температуры, образец под действием постоянной нагрузки течет. Температура начала течения составляет около 50, 60, 70, 90 и 110°C для сополимеров СЭО-857, СЭО-870, СЭО-882, СЭО-902 и разветвленного ПЭ соответственно и хорошо согласуется с данными ДСК. Образцы, облученные дозой 1 МГр, не текут даже при температуре 130°C, что обусловлено образованием плотной трехмерной сетки.

Об эффективности радиационной модификации и образовании сетки можно судить по количеству нерастворимой фракции в материале. Выход гель-фракции во всех образцах СЭО и разветвленного ПЭ уже при дозе 0.2 МГр был практически одинаков и близок к 90%. С увеличением дозы количество гель-фракции возрастало, а при $D = 1$ МГр все образцы становились полностью нерастворимыми. Отметим, что СЭО и разветвленный ПЭ значительно превосходят по выходу сшивания линейный ПЭ различной молекулярной массы и морфологии [13, 14].

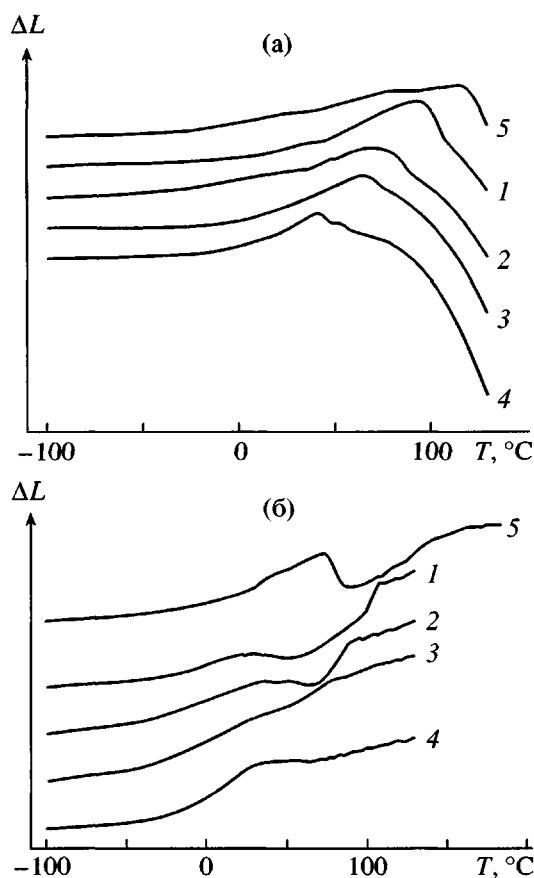


Рис. 7. Кривые ТМА исходных (а) и облученных дозой 1 МГр (б) образцов СЭО-902 (1), СЭО-882 (2), СЭО-870 (3), СЭО-857 (4) и разветвленного ПЭ (5).

Существенные различия в химическом строении и структуре исследуемых образцов СЭО и разветвленного ПЭ и соответственно их различный отклик на действие ионизирующего излучения оказывают значительное влияние и на механические свойства этих материалов. Кривые напряжение–деформация необлученных образцов (рис. 8) показывают, что увеличение количества гексильных ответвлений выше определенного уровня качественно изменяет характер деформации материала. Образцы СЭО-857, СЭО-863 и СЭО-870 растягивались однородно, что характерно для эластомеров, а при вытяжке СЭО-882, СЭО-902 и разветвленного ПЭ образуется заметная шейка. Кроме того, повышение плотности с 0.857 до 0.870 г/см³ сопровождается понижением деформации при разрыве с 1200 до 650% и ростом прочности σ_p . При дальнейшем увеличении плотности сополимера возрастила только величина

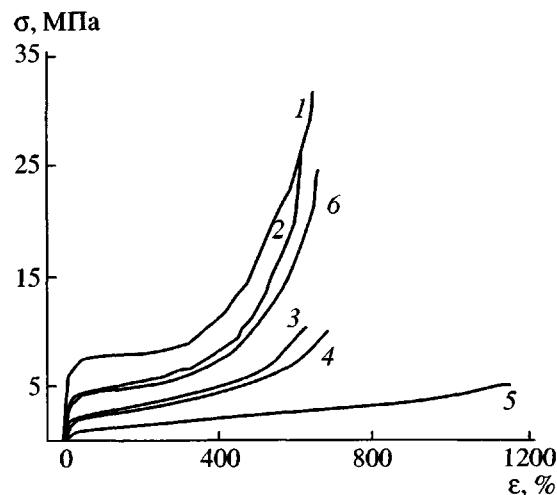


Рис. 8. Кривые напряжение–деформация исходных образцов СЭО-902 (1), СЭО-882 (2), СЭО-870 (3), СЭО-863 (4), СЭО-857 (5) и разветвленного ПЭ (6).

σ_p , а деформация при разрыве практически не изменялась и составляла 600–650% как для СЭО, так и для разветвленного ПЭ.

С уменьшением плотности величина модуля упругости E_0 падает так, что у СЭО-857 оказывается в 100 раз меньше, чем у СЭО-902 (рис. 9). Следует отметить, что в СЭО-857, СЭО-863 и СЭО-870 величины E_0 , характеризующие начальную стадию деформации, изменяются примерно так же, как и значения реальной прочности при разрыве. Степень кристалличности этих образцов СЭО невелика, соответственно значения E_0 определяются в основном сеткой физических узлов в аморфной фазе, причем эти узлы контролируют процесс деформации вплоть до разрыва. Кристаллиты, играющие роль постоянных узлов, при вытяжке разрушаются не очень интенсивно, поскольку величины модуля и прочности меняются сходным образом и незначительно при изменении количества кристаллической фазы в образцах с плотностью 0.870 г/см³ и ниже.

Скачкообразное изменение механических свойств и характера деформации при переходе от образцов СЭО-870 к СЭО-882 и СЭО-902 (рис. 9) может быть связано как с переходом к другому типу кристаллитов в сополимере, так и с образованием системы непрерывных контактов между кристаллитами вследствие достижения порога переколяции. Возможно, что оба этих фактора влияют на характер деформации образцов. Так, в

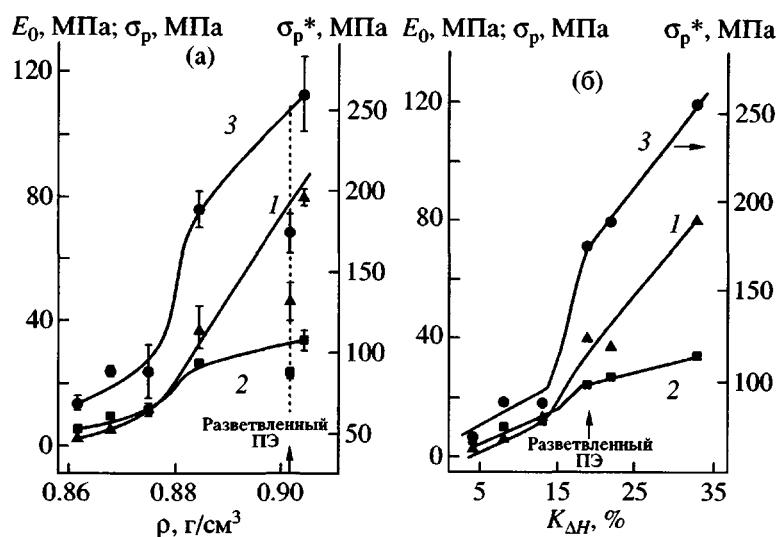


Рис. 9. Зависимость модуля упругости E_0 (1), номинальной σ_p (2) и реальной σ_p^* (3) прочности при разрыве от плотности (а) и от степени кристалличности (б) исходных пленок СЭО и разветвленного ПЭ.

образцах сополимеров с плотностью выше $0.88 \text{ г}/\text{см}^3$ [1, 2] наряду с лабильными бахромчатомицеллярными кристаллитами (гексагональной мезофазой) имеются и более устойчивые складчато-ламелярные кристалллы орторомбической фазы, что и приводит к росту E_0 .

Наряду с резким изменением E_0 локализуется процесс деформации (возникает шейка), а вытяжка сопровождается переходом исходных кристаллитов в ориентированную фибрillлярную структуру, дающую в 1.5–2 раза меньшую усадку после разрыва образца. Иначе говоря, деформация одного кристаллита влечет за собой деформацию соседних, т.е. при плотности выше $0.870 \text{ г}/\text{см}^3$ совокупность кристаллитов начинает деформироваться как система взаимосвязанных элементов. Такое поведение характерно для материалов, в которых превышение порога переколяции при увеличении концентрации узловых частиц приводит к скачкообразному изменению механических свойств.

Для разветвленного ПЭ значения модуля и прочности оказались более низкими, чем для СЭО аналогичной плотности, и близкими к СЭО-882 (рис. 9а), как и межплоскостные расстояния и теплоты плавления, практически совпадающие со значениями этих параметров для СЭО-882. В то же время зависимости модуля и прочности от степени кристалличности СЭО и разветвленного ПЭ хорошо описываются одной кривой (рис. 9б), которая имеет немонотонный

характер (различимый излом при кристалличности 12–20%). Это указывает на связь механических свойств с надмолекулярной структурой образцов – морфологией кристаллической фазы, концентрацией и строением узлов сетки зацеплений в материале.

Облучение заметно влияло на процесс вытяжки образцов. Деформация до разрыва монотонно понижалась при дозах 0.2–10 МГр для всех исследованных материалов, однако наиболее резко – для СЭО-857 (примерно с 1200 до 600% уже при $D = 0.2 \text{ МГр}$ и далее приблизительно вдвое при каждом последующем увеличении дозы в 2 раза – до $\epsilon_p^* = 10\%$ при $D = 10 \text{ МГр}$). Облучение СЭО-882 и СЭО-902 понижало ϵ_p^* в одинаковой степени.

Номинальная прочность СЭО-857 падала в 2.5 раза при $D = 0.5 \text{ МГр}$ и далее уже не уменьшалась. У сополимеров плотностью 0.870 – $0.902 \text{ г}/\text{см}^3$ такое понижение имело место при дозах в 4 раза больше, а дозы 0.2 и 0.5 МГр вызывали даже повышение величин σ_p . Однако реальные прочности σ_p^* понижались монотонно, и только для СЭО-870 при минимальной дозе $D = 0.2 \text{ МГр}$ значение σ_p^* все же увеличивалось. Нужно отметить, что СЭО-870 по характеру изменения разрывных напряжений и деформации после облучения имеет большее сходство с СЭО-882 и СЭО-902, чем с СЭО-857, тогда как для необлученных материалов наблюдали обратную картину.

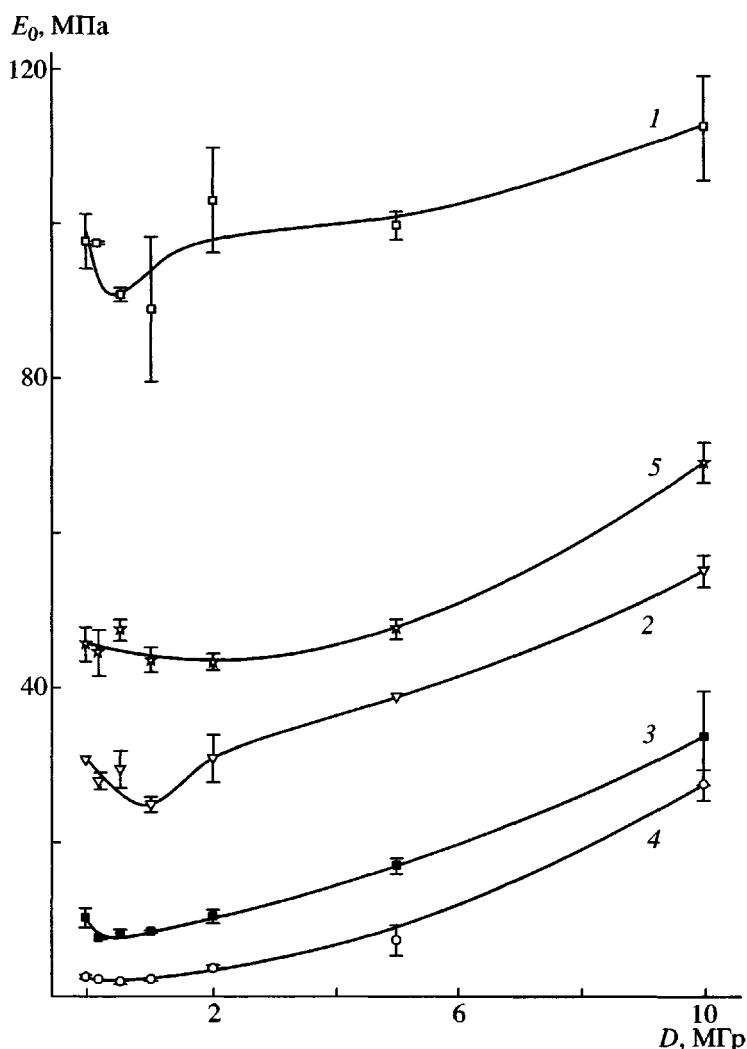


Рис. 10. Зависимость модуля упругости от дозы облучения образцов СЭО-902 (1), СЭО-882 (2), СЭО-870 (3), СЭО-857 (4) и разветвленного ПЭ (5).

К уменьшению разрывной деформации и прочности должны приводить как разрывы полимерных цепей при облучении, так и образование сшивок, которые затрудняют необходимую перестройку структуры полимера при вытяжке и вызывают преждевременное образование трещин разрушения. Повышение прочности при минимальных дозах облучения и максимальная чувствительность к облучению СЭО-857, содержащего наибольшее количество аморфной фазы, указывают на решающую роль процессов сшивания. Резкое понижение деформации до разрыва при минимальной дозе облучения СЭО-857 связано с тем, что даже небольшое количество появившихся сшивок должно при растяжении полимера препятствовать проскальзыванию цепей и перестройке временных контактов между кристалли-

тами и выпрямленными сегментами макромолекул аморфной фазы [7].

Изменение модуля упругости после облучения образцов также может быть описано в рамках этой модели. При дозах выше 1 МГр облучение приводит к значительному росту модуля всех сополимеров (рис. 10), особенно заметному у наименее плотных образцов: величины E_0 возрастают при $D = 10$ МГр в 10 раз у СЭО-857 и в 3 раза – у СЭО-870. Это также можно связать с наибольшим содержанием аморфной фазы и более высоким выходом сшивания в гексагональной мезофазе образцов СЭО низкой плотности. Появление минимума на графиках E_0-D при относительно небольших дозах, вероятно, обусловлено либо деструкцией наиболее напряженных связей, кото-

рые определяют механические свойства полимера на самых первых стадиях растяжения (а следовательно, и величину E_0), либо процессами рекристаллизации и отжига, возможность протекания которых мы обсуждали ранее. Наблюдаемый рост модуля упругости при дозах выше 1 МГр свидетельствует о том, что преобладающую роль при облучении как сополимеров этилена и октена-1, так и сверхразветвленного ПЭ играет сшивание.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано действие γ -радиации при дозах 200 кГр–10 МГр на структуру, механические свойства и тепловые характеристики плавления сополимеров этилена и октена-1 с различным его содержанием (от 3.5 до 13 мол. %) и широким диапазоном плотности и кристалличности, а также сверхразветвленного ПЭ низкой кристалличности. Полученные результаты позволяют заключить, что образцы СЭО имеют сложное гетерофазное строение и содержат наряду с аморфной и орторомбической фазами гексагональную мезофазу. По мере уменьшения плотности образцов и степени кристалличности доля орторомбической фазы понижается, а псевдогексагональной и аморфной возрастает. В образцах разветвленного ПЭ гексагональная мезофаза отсутствует, а орторомбическая, вероятно, состоит из двух типов кристаллитов с различными размерами, дефектностью и температурой плавления.

Сложное гетерогенное строение образцов позволяет понять их поведение при воздействии ионизирующего излучения. Структурные исследования выявили увеличение межплоскостных расстояний, а также уменьшение размеров кристаллитов и, возможно, одновременное возрастание их дефектности после облучения дозой 2 МГр. Этому сопутствует уменьшение теплоты плавления и повышение температуры плавления, особенно значительное в наиболее низкокристаллических образцах. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что изменение структурных параметров и тепловых характеристик плавления образцов при облучении связано с образованием в кристаллитах радиационных дефектов и с существенным уменьшением энтропии расплава за счет межмолекулярного сшивания. Предполагается, что выход радиационного сшивания более

значителен в кристаллитах гексагональной мезофазы и в мелких и дефектных кристаллитах орторомбической фазы.

Облучение сильно влияет на механические свойства образцов, понижая разрывную деформацию и прочность при всех дозах, особенно у сополимеров с большим содержанием октеновых фрагментов. В то же время значения модуля упругости, понижаясь на 10–20% при дозах 0.2 и 0.5 МГр, при больших дозах резко возрастают. Этот эффект наиболее ярко выражен в низкокристаллических образцах. Полученные результаты свидетельствуют о том, что определяющую роль при облучении СЭО и разветвленного ПЭ играет сшивание, а вклад деструкции цепей менее значителен.

Авторы благодарят Е.В. Конюхову за проведенные термомеханические измерения и Н.А. Шмакову за определение выхода нерастворимой фракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Minick J., Moet A., Hiltner A., Baer E., Chum S.P. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 58. № 8. P. 1371.
2. Bensason S., Minick J., Moet A., Chum S.P., Hiltner A., Baer E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 7. P. 1301.
3. McFaddin D.C., Russell K.E., Wu Y., Heyding R.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 2. P. 175.
4. Androsh R., Blackwell J., Chvalun S.N., Wunderlich B. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 11. P. 3735.
5. Alizadeh A., Richardson L., Xy J., McCartney S., Marand H., Cheung Y.W., Chum S. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 19. P. 6221.
6. Akpalu Y., Kielhorn L., Hsiao B.S., Stein R.S., Russel T.P., Van Egmond J., Muthukumar H. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 3. P. 765.
7. Bensason S., Stepanov E.V., Chum S.P., Hiltner A., Baer E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2436.
8. McCord E.F., Shaw W.H., jr., Hutchinson R.A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 2. P. 246.
9. Benson R.S., Moore E.A., Martinez-Pardo M.E., Zaragoza D.L. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. 1999. V. 151. P. 174.
10. Li J., Peng J., Qiao J., Jin D., Wei Y. // Radiat. Phys. Chem. 2002. V. 63. № 3–6. P. 501.

11. Wunderlich B. *Macromolecular Physics*, New York: Acad. Press, 1980. V. 3.
12. Турацкий А.А., Чвальун С.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2402.
13. Селихова В.И., Тихомиров В.С., Щербина М.А., Синевич Е.А., Чвальун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 434.
14. Селихова В.И., Щербина М.А., Черных А.В., Тихомиров В.С., Чвальун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 605.

Effect of Ionization Irradiation on Structure and Properties of Ethylene-1-Octene Copolymers Hyperbranched Low-Density Polyethylene

V. I. Selikhova*, V. M. Neverov*, E. A. Sinevich, V. S. Tikhomirov*, and S. N. Chvalun***

*Federal State Unitary Enterprise, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

**Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—To develop approaches for modification of a new class of copolymers of ethylene and 1-octene, the effect of γ -irradiation with doses ranging from 0.2 to 10 MGy on their structure and mechanical and thermal characteristics was studied. Copolymers containing 3.5–13 mol % of 1-octene units and having a degree of crystallinity of 33–4% and a branched low-density polyethylene with a low degree of crystallinity were investigated. The conclusion was made that, even at low irradiation doses, crosslinking processes play a key role. As a result of crosslinking processes, marked amounts of the gel fraction are formed, elongation-at-break is reduced, and thermal characteristics are changed. As the irradiation dose is increased, structural rearrangements and related changes in thermal characteristics take place that are associated with the formation of radiation-induced defects in crystallites and with a marked decrease in the entropy of melt due to intermolecular crosslinking. A comparative study of radiation-induced behavior of ethylene-1-octene copolymers and the branched polyethylene allowed one to gain a deeper insight into the role of different types of crystallites and their sensitivity to irradiation.