

В. Г. БАРХУДАРЯН, М. Г. АВETИСЯН

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНА. II-СВЕТОДИСПЕРСИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом светорассеяния исследовано влияние γ -облучения на молекулярные характеристики полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в зависимости от толщины исследуемых образцов, интенсивности и дозы облучения. Установлено, что среднemasсовая молекулярная масса ПЭВД линейно растет с повышением дозы облучения, причем при начальных дозах облучения этот рост осуществляется преимущественно за счет повышения степени разветвленности макромолекул. В связи с этим происхождение наблюдаемого ранее минимума на кривой зависимости средневязкостной молекулярной массы от дозы облучения объясняется изменением эффективного гидродинамического объема макромолекул. Установлено также, что скорость изменения молекулярных характеристик ПЭВД зависит от толщины облучаемых образцов и интенсивности облучения.

В предыдущей статье [1] нами были систематизированы результаты вискозиметрических исследований образцов ПЭВД, подвергнутых γ -облучению. Было показано, что по мере увеличения дозы облучения характеристическая вязкость ($[\eta]$), а следовательно, и средневязкостная молекулярная масса (\bar{M}_v) ПЭВД заметно возрастают. Причем при начальных дозах облучения наблюдается минимум на кривых, характеризующих зависимость $[\eta]$ от дозы облучения, происхождение которого объяснено конкурирующим действием процессов деструкции и сшивки, происходящих под влиянием γ -облучения в присутствии кислорода воздуха, т. е. превалированием процессов деструкции при начальных дозах облучения.

С целью изучения более конкретных изменений молекулярных характеристик, происходящих под влиянием γ -облучения, были проведены дальнейшие исследования тех же образцов методом светорассеяния. В настоящей работе приведены результаты этих исследований.

Изготовление образцов и способ облучения описаны в работе [1]. Были исследованы пленки и пластины ПЭВД толщиной в 100, 200, 500 и 1000 мк, облученные при интенсивностях γ -облучения 0,4 и 0,1 Мрад/час. Исследования проводились на фотоэлектрическом приборе светорассеяния марки ФПС-3 конструкции ЦКБ АН СССР. Измерения проводились при длине волны падающего света $\lambda = 436$ нм. В качестве растворителя использовался тетралин при температуре 80°C. Согласно литературным данным [2] инкремент показателя преломления (dn/dc) для данной системы равняется 0,109. Наши контрольные измерения

$\frac{dn}{dc}$ ПЭВД при 80°C в тетралине на рефрактометре Пульфриха марки ИРФ-23 дали совпадающие результаты. В качестве колебровочной жидкости использовался бензол, для абсолютного значения коэффициента рассеяния которого принято $J_u = 48,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ (при падающем естественном свете длиной 436 мкм). Очистку растворов ПЭВД в тетралине осуществляли последовательной фильтрацией через термостатированные при 80°C стеклянные пористые фильтры различных номеров [3—5].

Среднемассовая молекулярная масса (\bar{M}_w) и среднеквадратичный радиус инерции ($(R^2)^{1/2}$) исходного образца были определены по методу двойной экстраполяции Зимма и по методу Дебая с предположением, что макромолекулы ПЭВД в тетралине имеют форму Гауссова клубка. Расчеты дали совпадающие результаты. Поэтому в дальнейшем вышеуказанные характеристики остальных образцов были определены по менее трудоемкому методу Дебая.

Результаты определения \bar{M}_w и $(R^2)^{1/2}$ для образцов ПЭВД толщиной в 100, 200, 500 и 1000 мк в зависимости от дозы облучения приведены в табл. 1 (интенсивность облучения $0,4 \text{ Мрад/час}$) и в табл. 2 (интенсивность облучения $0,1 \text{ Мрад/час}$). В этих же таблицах приведены и значения характеристических вязкостей ($[\eta]_g$) соответствующих образцов, измеренных вискозиметром Оствальда с диаметром капилляра $0,64 \text{ мм}$ в декалине при 70°C . Для этих условий соотношение Марка-Куна-Хаувинка имеет вид [2]

$$[\eta]_l = 6,8 \cdot 10^{-4} M^{0,675}$$

Исходя из этого соотношения и используя измеренные значения \bar{M}_w , вычисляем величину $[\eta]_l$, соответствующую характеристической вязкости линейного полимера той же молекулярной массы. Затем сопоставлением $[\eta]_g$ с $[\eta]_l$ той же молекулярной массой определялись индексы разветвленности (g), определяемые как отношение среднеквадратичных радиусов инерции разветвленных и линейных образцов равной молекулярной массы и равной термодинамической жесткости (т. е. предполагается, что величины сегментов Куна для линейной и разветвленной цепей равны):

$$g = [\eta]_g / [\eta]_l \sim (\bar{R}^2)_g / (\bar{R}^2)_l$$

Справедливость этого соотношения доказана в работе [5], где изучались размеры полиэтилена в хорошем растворителе.

Значение g связано со среднемассовым числом ветвлений на молекулу (\bar{m}_w) теоретическим соотношением Зимма и Штокмайера [4], полученным для полидисперсных, трифункциональных, статистически разветвленных цепей:

$$g = 6/\bar{m}_w \left\{ 1/2 \left(\frac{2 + \bar{m}_w}{\bar{m}_w} \right)^{1/2} \ln \left[\frac{(2 + \bar{m}_w)^{1/2} + \bar{m}_w^{1/2}}{(2 + \bar{m}_w)^{1/2} - \bar{m}_w^{1/2}} \right] - 1 \right\}.$$

С учетом этого соотношения вычислены также значения \bar{m}_w для изучаемых образцов. В табл. 1 и 2 приведены также вычисленные значения $[\eta]_l$, g и \bar{m}_w для соответствующих образцов. Отметим, что исследованию длинноцепной разветвленности ПЭВД посвящено много работ [5—11].

На рис. 1 приведены зависимости прироста \bar{M}_w от дозы облучения для интенсивностей $0,4$ и $0,1 \text{ Мрад/час}$ при различных толщинах облучаемых образцов. Приведенные графики, а также данные табл. 1 и 2 свидетельствуют, что по мере возрастания дозы облучения \bar{M}_w ПЭВД

Таблица 1

Значения характеристических вязкостей ($[\eta]_g$), расчетные значения $[\eta]_l$, среднемассовые молекулярные массы (\bar{M}_w), среднеквадратичные радиусы инерции ($(\bar{R}^2)^{1/2}$), индексы разветвленности (g) и число ветвлений на молекулу (\bar{m}_w) образцов ПЭВД при интенсивности облучения 0,4 Мрад/час

Доза облучения (Мрад)	$[\eta]_g, \text{дл/г}$	$[\eta]_l, \text{дл/г}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}, \text{Å}$	g	\bar{m}_w
толщина пленок—1000 мк						
исходная	1,325	3,23	2,8	338	0,41	10
0,05	1,28	3,51	3,14	362	0,365	13
0,3	1,38	3,855	3,68	391	0,355	13
0,7	1,6	4,516	4,6	449	0,354	14
0,9	1,64	4,842	5,1	487	0,338	15
1,5	1,825	5,709	6,51	555	0,319	17
толщина пленок—500 мк						
исходная	1,32	3,301	2,76	338	0,399	11
0,05	1,065	3,587	3,27	391	0,296	18
0,2	1,37	3,937	3,58	420	0,349	14
0,5	1,52	4,26	4,22	465	0,363	13
0,8	1,7	4,887	5,17	527	0,348	14
1,5	1,915	6,251	7,27	620	0,311	17
толщина пленок—200 мк						
исходная	1,34	3,199	2,76	338	0,418	10
0,01	1,2	3,55	3,22	397	0,338	14
0,3	1,46	4,109	4,0	424	0,355	14
0,5	1,58	4,53	4,62	478	0,348	14
0,7	1,6	4,893	5,18	506	0,327	15
0,9	1,73	5,463	6,1	535	0,326	17
1,3	1,85	6,311	7,53	620	0,293	19
толщина пленок—100 мк						
исходная	1,32	3,183	2,74	349	0,414	10
0,01	1,32	3,362	2,97	367	0,392	11
0,2	1,48	3,921	3,73	408	0,377	12
0,5	1,64	4,67	4,85	466	0,35	13
0,9	1,82	5,667	6,44	542	0,321	16

линейно растет. Последнее согласуется с литературными данными [3, 6—8]. Рост \bar{M}_w отчетливо зависит от толщины образцов: при одинаковой дозе облучения прирост \bar{M}_w тонких образцов выше, чем у толстых, т. е. скорость роста молекулярной массы от дозы облучения увеличивается с уменьшением толщины образцов. Более того, для пленок одинаковой толщины при интенсивности облучения 0,1 Мрад/час скорость роста молекулярной массы от дозы облучения меньше, чем при интенсивности облучения 0,4 Мрад/час. Эти факты мы связываем с проникающей способностью облучения. При меньшей интенсивности γ -облучения образец более продолжительно находится под действием облучения в присутствии кислорода воздуха для набора фиксированной дозы, вследствие чего изменяется соотношение процессов деструкции и сшивки.

Значения $[\eta]_g$, расчетные значения $[\eta]_l$, \bar{M}_w , $(\bar{R}^2)^{1/2}$, g и \bar{m}_w образцов ПЭВД при интенсивности облучения 0,1 Мрад/час

Доза облучения (Мрад)	$[\eta]_g$, дл/г	$[\eta]_l$, дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}$, Å	g	\bar{m}_w
толщина пленок—1000 мк						
исходная	1,33	3,238	2,81	338	0,41	10
0,05	1,26	3,368	2,98	355	0,374	12
0,3	1,39	3,726	3,44	387	0,373	12
0,7	1,52	4,349	4,35	451	0,349	14
0,9	1,68	4,817	4,70	483	0,334	15
1,5	1,83	5,306	5,84	518	0,344	14
толщина пленок—500 мк						
исходная	1,33	3,23	2,81	338	0,41	10
0,05	1,22	3,55	3,02	374	0,343	14
0,3	1,36	3,748	3,49	419	0,362	13
0,7	1,45	4,51	4,59	472	0,32	16
0,9	1,53	4,855	5,12	495	0,315	17
1,5	1,75	5,908	6,85	612	0,296	19
толщина пленок—100 мк						
исходная	1,33	3,23	2,81	338	0,41	10
0,05	1,38	3,52	3,18	373	0,392	11
0,3	1,45	3,87	3,66	414	0,374	12
0,5	1,54	4,38	4,4	448	0,351	14
0,9	1,68	5,25	5,75	521	0,32	16

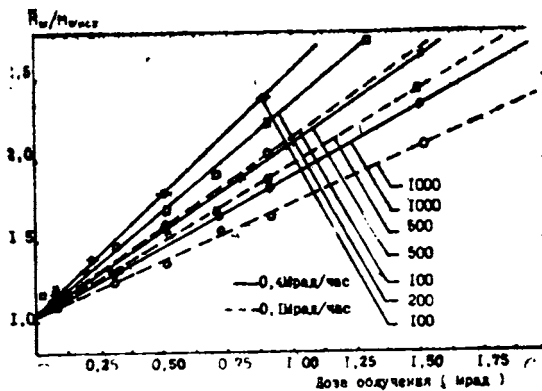


Рис. 1. Зависимость прироста \bar{M}_w ПЭВД от дозы γ -облучения для интенсивностей 0,4 и 0,1 Мрад/час при различных толщинах образцов (толщина образцов в мк—на кривых).

Приведенные данные свидетельствуют, что в процессе деструкции и сшивки изменяется и степень разветвленности макромолекул. Критерием этих изменений может служить зависимость $(\bar{R}^2)^{1/2}M = f(M)$. На рис. 2 приведены эти зависимости при различных толщинах образцов для интенсивностей 0,4 и 0,1 Мрад/час. Явное уменьшение отношения $(\bar{R}^2)^{1/2}\bar{M}_w$ свидетельствует об увеличении разветвленности макромолекул в процессе облучения. Однако, как известно, ввиду разного усреднения величин \bar{M}_w и $(\bar{R}^2)^{1/2}$ при исследовании светорассеяния

считается более надежной оценка разветвленности с помощью соотношений вязкость—молекулярная масса. На рис. 3 приведены зависимости $[\eta]_l/[\eta]_{\text{исх}}=f(\bar{M}_w)$ и $[\eta]_g/[\eta]_{\text{исх}}=f(\bar{M}_w)$ при различных толщинах образцов для интенсивностей 0,4 и 0,1 Мрад/час.

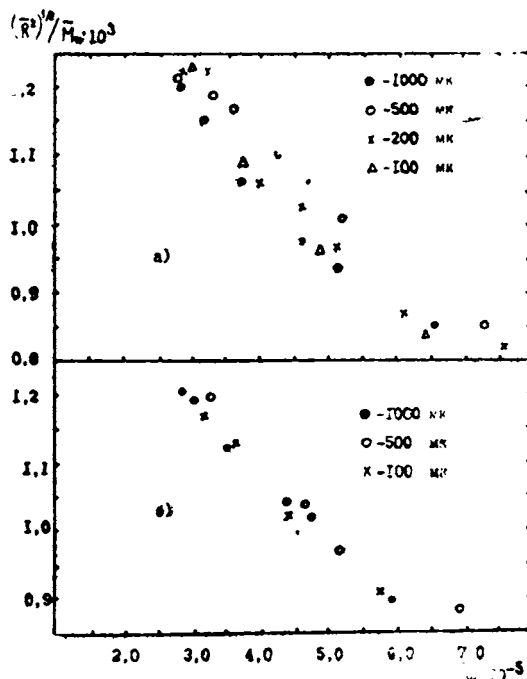


Рис. 2. Зависимость $(\bar{R}^2)^{1/2} \bar{M}_w = f(\bar{M}_w)$ для образцов ПЭВД различных толщин при интенсивности γ -облучения а) 0,4 Мрад/час; б) 0,1 Мрад/час.

Как видно из соответствующих графиков $[\eta]_l/[\eta]_{\text{исх}}=f(\bar{M}_w)$ линейна и не зависит от толщины образцов, тогда как зависимость $[\eta]_g/[\eta]_{\text{исх}}=f(\bar{M}_w)$ заметно отклоняется от упомянутой прямой и проходит через минимум при начальных дозах облучения. Эти данные свидетельствуют об увеличении разветвленности в процессе облучения. Причем очевидно, что при начальных дозах облучения молекулярная масса образцов в основном увеличивается за счет изменения разветвленности. К такому же заключению нас приводят и разные углы наклонов графиков рис. 2 при начальных и последующих дозах облучения и соответствующие значения \bar{M}_w . Кроме того, степень разветвленности явно зависит от толщины образцов. Наиболее явно зависимость разветвленности от дозы облучения выражена для образцов толщиной в 500 мк. Последнее заключение более наглядно явствует из рис. 4, где приведены зависимости индекса разветвленности $[\eta]_g/[\eta]_l$ при различных толщинах образцов от молекулярной массы для интенсивностей облучения 0,4 и 0,1 Мрад/час.

Таким образом, светодисперсионные исследования ПЭВД, подвергнутого γ -облучению в присутствии кислорода воздуха, свидетельствуют, что наблюдается линейный рост \bar{M}_w по ходу возрастания дозы облучения. С повышением молекулярной массы наблюдается также и рост среднего числа ветвлений на молекулу, причем при начальных

$[\eta]_e/[\eta]_{\text{исх.}}, [\eta]_g/[\eta]_{\text{исх.}}$

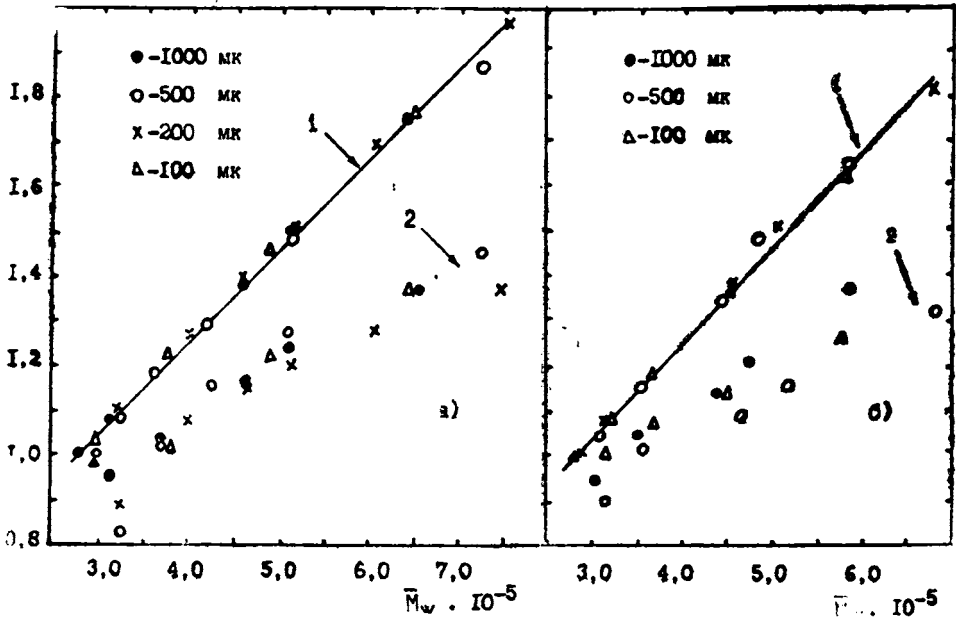


Рис. 3. Зависимость $[\eta]_e/[\eta]_{\text{исх.}} = f(\bar{M}_w)$ (1) и $[\eta]_g/[\eta]_{\text{исх.}} = f(\bar{M}_w)$ (2) для образцов ПЭВД различных толщин при интенсивности γ -облучения а) 0,4 Мрад/час; б) 0,1 Мрад/час.

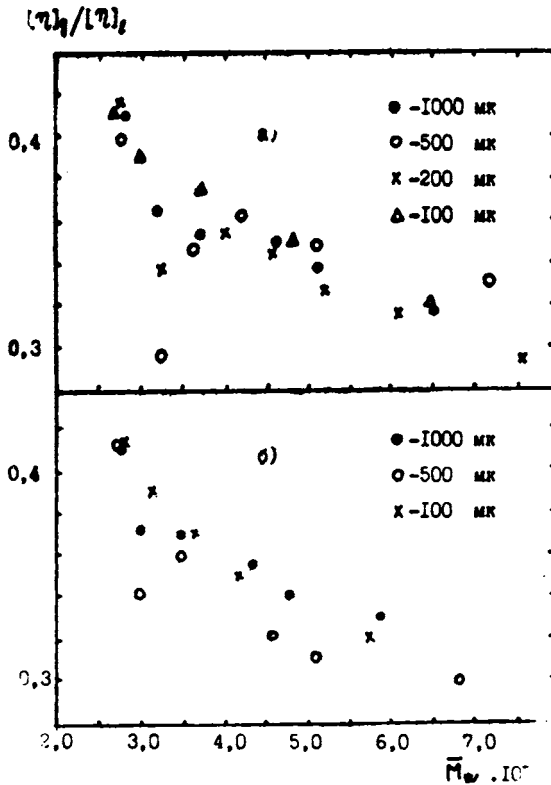


Рис. 4. Зависимость $[\eta]_g/[\eta]_e = f(\bar{M}_w)$ для образцов ПЭВД различных толщин при интенсивности γ -облучения а) 0,4 Мрад/час; б) 0,1 Мрад/час.

дозах облучения рост молекулярной массы осуществляется за счет ветвлений. Скорость изменения упомянутых характеристик зависит от интенсивности облучения и от толщины облучаемых образцов, что объясняется проникающей способностью облучения и превалированием процессов деструкции над сшивкообразованием при длительном облучении в присутствии кислорода воздуха для набора данной дозы облучения. Как уже отмечалось, при начальных дозах облучения наблюдается минимум на кривых, характеризующих зависимость прироста $[\eta]$ (а следовательно, и \bar{M}_v) от дозы облучения. Происхождение этого минимума мы связывали с конкурирующим действием эффектов деструкции и сшивки. Однако, как мы уже отмечали, облучение сопровождается заметным повышением разветвленности, особенно при начальных дозах. В связи с этим, мы полагаем, что происхождение вышеупомянутого минимума, скорее всего, надо связать с изменением эффективного гидродинамического объема макромолекул и изменением их протекания в потоке в связи с тем, что при начальных дозах облучения рост молекулярной массы осуществляется за счет повышения разветвленности макромолекул.

Кафедра молекулярной физики и биофизики

Поступила 23.02.1987

ЛИТЕРАТУРА

1. Асламян В. М., Бархударян В. Г., Кулага Л. Л. Влияние γ -облучения на молекулярные характеристики полиэтилена. 1. Исследование изменений гидродинамических свойств полиэтилена.—Уч. записки ЕГУ, 1986, № 1, с. 149.
2. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
3. Чарлсби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: ИЛ, 1962.
4. Цветков В. Н., Корнеева Е. Б., Бычкова В. Е. Длинноцепная разветвленность. М.: Наука, 1964.
5. Штенникова И. Н., Корнеева Е. Б., Бычкова В. Е. Длинноцепная разветвленность ПЭНП.—Высокомолекулярное соединение, 1972, Б14, с. 118.
6. Bowmer T. N. Nature of side chaine branches in low density polyethylene: volatile products from γ -radiolysis. — Polymers science, 1977, № 10, p. 118.
7. Матвеев А. И., Карташов П. С. Реологические исследования γ -облученного ПЭВД.—Научн. тр. Пловдив. ун-та, 1983, № 2, вып. 21, с. 193.
8. Cutler D. J. Chain branching in high pressure polymerized polyethylene. — Polymers science, 1977, v. 18, № 10, p. 1005.
9. Bubic D., Cal Q., Stannet V. The change of molecular weight in γ -irradiated polyethylene in presence of antioxidants. — Radiat. Phys. and Chem., 1985, v. 11, № 10, p. 25.
10. Vilo J., Hendra P. J., Wiles H. A., Cudby M. E., Bunn A. Chain branching in polyethylene. — Polymer, 1984, v. 25, № 8, p. 1173.
11. Grinshpun V., O'Driscolle K. F. Long-chain branching in polyethylene. — J. Liquid Chromatogr., 1984, v. 7, № 9, p. 1809.

Ա մ փ ո փ ու մ

Լուսացրման մեթոդով ուսումնասիրված է γ -ճառագայթման ազդեցությանը բարձր ճնշման պոլիէթիլենի (ՔՃՊէ) մոլեկուլային բնութագրերի վրա կախված հետազոտվող նմուշների հաստությունից, ճառագայթման դոզայից և ինտենսիվությունից: Ցույց է տրված, որ ճառագայթման դոզայի աճին զուգընթաց ՔՃՊէ-ի միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգվածը գծայնորեն

աճում է, ընդ որում ճառագայթման սկզբնական դոզաների դեպքում այդ աճն առավելապես իրականանում է մակրոմոլեկուլների ճյուղավորվածության աստիճանի բարձրացման հաշվին: Այդ կապակցությամբ ճառագայթման դոզայից միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգվածի կախման կորի վրա նախկինում նկատված մինիմումի ծագումը բացատրվում է մակրոշղթաների էֆեկտիվ հիդրոդինամիկական ծավալի փոփոխումով: Ապացուցված է նաև, որ R_{20}^2 -ի մոլեկուլային բնութագրերի փոփոխման արագությունը կախված է ճառագայթված նմուշների հաստատությունից և ճառագայթման ինտենսիվությունից:

Summary

By the method of light scattering the influence of γ -radiation on molecular characteristics of low density polyethylene (LDPE) in dependence of thickness of the species, the intensity and radiation dose has been investigated. It has been established that the LDPE average-mass molecular mass is in direct dependence with the growth of molecular mass which is mainly due to the increase of the degree of macromolecular branching. In connection with this the origine of the minimum observed earlier on the dependence curve of viscosity molecular mass on radiation dose is explained by the change of macromolecular effective hydrodynamic volume. It has been also established that the rate of change of LDPE molecular characteristics depends on the thickness of radiated species and radiation intensity.