

УДК 541 (64+127):539.2

В. М. АСЛНЯН, В. Г. БАРХУДАРЯН, Л. Л. КУЛАГА

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНА

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА

Вискозиметрическим методом исследовано влияние γ -облучения на молекулярные характеристики полиэтилена высокого давления (ПЭВД) при различных толщинах исследуемых образцов и интенсивностях облучения. Показано, что по мере увеличения дозы облучения характеристическая вязкость ($[\eta]$), а следовательно, и средневязкостная молекулярная масса ПЭВД заметно возрастают. При начальных дозах облучения наблюдается минимум на кривых, характеризующих зависимость $[\eta]$ от дозы облучения, происхождение которого объяснено конкурирующим действием процессов деструкции и сшивки.

Обнаружена также зависимость воздействующей способности γ -облучения от интенсивности и толщины облучаемых образцов.

Известно, что в процессе γ -облучения в полимерах происходят необратимые молекулярные превращения (см. напр., [1, 2]). Выяснение закономерностей изменения молекулярных характеристик, стимулируемых этими превращениями, представляет значительный интерес при изучении процессов старения и стабилизации полимеров. Действительно, они в конечном счете находят отклик в надмолекулярной организации макромолекулярных систем, изменение которой должно отражаться на важнейших эксплуатационных характеристиках аморфно-кристаллических полимеров (АКП) [3, 4].

В настоящем сообщении приведены результаты вискозиметрических исследований γ -облученных пленок и пластин полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

Исследуемые образцы толщиной в 100, 200, 500 и 1000 мк изготовлялись методом горячего прессования на гидравлическом прессе марки ДР-36 (производство ГДР). Облучение в присутствии кислорода воздуха осуществлялось на стандартной установке РХМ- γ -20. Источник γ -излучения— Co^{60} . Интенсивность облучения—0,1 и 0,4 *Мрад/час*.

Вязкость растворов определялась вискозиметром Оствальда с диаметром капилляра 0,64 мм. Растворитель—декалин. Все измерения осуществлялись при температуре $70 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Время истечения растворителя—98 секунд. Соотношение между молекулярной массой и характеристической вязкостью для анализируемых систем имеет вид [5]

$$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} M^{0,675}. \quad (1)$$

Полученные значения характеристической вязкости $[\eta]$ для всех исследуемых образцов в зависимости от дозы облучения при интенсивностях облучения 0,4 и 0,1 *Мрад/час* суммированы в таблице. Средневязкостная молекулярная масса (\bar{M}_v) исходного образца ПЭВД, рассчитанная по соотношению (1), составляет ~ 75000 .

Таблица

Зависимость $[\eta]/[\eta]_0$ от дозы при интенсивности облучения 0,4 Мрад/час и 0,1 Мрад/час; толщина образцов: 1—1000 мк, 2—500 мк, 3—200 мк, 4—100 мк.

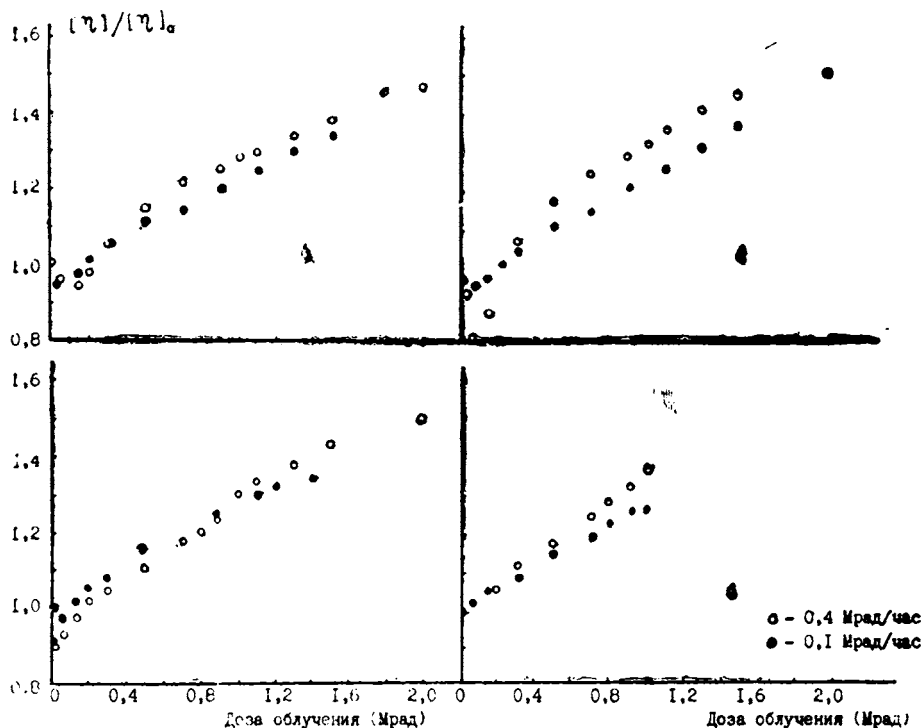
Доза облучения (Мрад)	Толщина образцов (мк)							
	1000		500		200		100	
	интенсивность облучения							
	0,4	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1
исх.	1,325	1,33	1,320	1,33	1,340	1,33	1,320	1,34
0,01	1,300	1,30	1,235	1,27	1,200	1,20	1,320	1,35
0,03	—	—	—	—	1,230	—	—	—
0,05	1,280	1,26	1,065	1,22	1,300	1,30	—	1,38
0,15	1,250	1,31	1,150	—	1,360	1,35	1,41	—
0,2	1,300	1,35	1,375	1,30	1,390	1,40	1,48	—
0,3	1,380	1,39	1,425	1,36	1,460	1,45	1,56	1,45
0,5	1,510	1,48	1,550	—	1,580	1,54	1,64	1,54
0,7	1,600	1,52	1,650	—	1,600	—	1,70	1,60
0,8	—	—	—	1,45	1,640	—	1,76	1,64
0,9	1,640	1,61	1,700	1,53	1,730	1,66	1,820	1,68
1,0	1,765	—	1,735	—	1,750	—	—	—
1,1	1,770	1,68	1,825	1,56	1,790	1,73	—	—
1,2	—	—	—	—	—	1,76	—	—
1,3	1,770	1,75	1,860	1,65	1,850	—	—	—
1,5	1,825	1,83	1,915	1,75	1,920	—	—	—
2,0	1,950	—	1,990	—	2,02	—	—	—
2,5	1,965	—	—	—	—	—	—	—

Характеристическая вязкость всех систем определялась до начала гелеобразования, т. е. исследования проводились в диапазоне доз, в которых образцы практически полностью растворимы. Полученные данные свидетельствуют, что по мере увеличения дозы облучения $[\eta]$, а следовательно, и \bar{M}_v ПЭВД заметно возрастает. Четко проявляется зависимость эффективности действия γ -облучения от толщины образца—эффект ослабевает по мере увеличения толщины образца (значение $[\eta]$ при фиксированной дозе облучения возрастает с уменьшением толщины образца).

Значение дозы облучения, при которой проявляется гель-фракция полимера, также обнаруживает зависимость от толщины образцов—с ростом последней она сдвигается в сторону больших доз. Очевидно, эти явления объясняются тем, что большая толщина пленок затрудняет диффузию кислородсодержащих продуктов (озон, кислород) в глубь полимера и увеличивает его стойкость к старению при данных условиях.

Воздействующая способность облучения на образец зависит от интенсивности облучения. На рисунке приведены зависимости отношения характеристических вязкостей облученных и исходных образцов одной толщины ($[\eta]/[\eta]_0$) от дозы облучения при обеих интенсивностях обработки. Полученные результаты свидетельствуют, что при интенсивности облучения 0,1 Мрад/час значения $[\eta]$ образцов остаются ниже при одинаковых набранных дозах. Исключение составляют начальные дозы, при которых $[\eta]$ при меньшей интенсивности больше, чем при интенсивности 0,4 Мрад/час. Примечательно, что при интенсивности облучения 0,1 Мрад/час наблюдается понижение дозы, соответствующей появлению гель-фракции при одинаковых толщинах образцов. Очевидно, все эти явления связаны с тем, что при меньшей интенсивности требуются значительно большие времена обработки, осуществляемой на воздухе для достижения соответствующих доз.

Хорошо известно, что для большинства полимеров под воздействием γ -облучения происходит либо обрыв боковых групп, ведущий к образованию поперечных связей и сопровождающийся увеличением средней молекулярной массы и возникновением сетчатой структуры, либо, нао-



Зависимость $[\eta]/[\eta]_0$ от дозы при интенсивности облучения 0,4 *Мрад/час* и 0,1 *Мрад/час*; толщина образцов: 1—1000 *мк*, 2—500 *мк*, 3—200 *мк*, 4—100 *мк*.

борот, разрыв связей главной цепи, в результате чего средняя молекулярная масса уменьшается. При облучении полиэтилена в присутствии воздуха эти процессы протекают одновременно, причем деструкция макромолекул заметно интенсифицируется вследствие окисления материала [1]. Очевидно, этим и можно объяснить разницу в воздействующих способностях облучения от интенсивности.

При начальных дозах облучения наблюдается минимум на кривых, характеризующих зависимость характеристической вязкости (следовательно, и средневязкостной молекулярной массы) от дозы облучения, положение которого смещается в сторону меньших значений доз с уменьшением толщины образца. Для тонких пленок минимум не наблюдается. Скорее всего, и для этих образцов имеются минимумы, локализованные при очень малых (не охваченных нами) значениях доз. Происхождение минимума мы приписываем конкурирующему действию эффектов деструкции и сшивкообразования. Действительно, при начальных дозах облучения можно считать, что превалирует процесс деструкции макромолекул, а с дальнейшим увеличением дозы интенсифицируется сшивкообразование, вследствие чего наблюдается упомянутый минимум.

Однако следует отметить, что однозначно на этот вопрос можно будет ответить только после исследования изменения формы макромолекул от дозы облучения, так как гидродинамическое поведение полимеров весьма чувствительно к ее изменению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: ИЛ, 1962.
2. Радиационная химия макромолекул. Под ред. Доула М. М.: Атомиздат, 1978.
3. Копылов С. В. Некоторые свойства дисперсного радиационно-модифицированного полиэтилена.—ДАН БССР, 1979, т. 23, № 8, с. 709.
4. Колесов С. Н. Надмолекулярная структура и электрические свойства полимерных материалов.—Высокомоле. соед., сер. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1807.
5. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука. 1978.

Վ. Մ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐՆՈՒԴԱՐՅԱՆ, Լ. Լ. ԿՈՒԼՅԱ

**Կ-ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻԷԹԻԼԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ
ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՎՐԱ**

I. ՊՈԼԻԷԹԻԼԵՆԻ ՀԻԴՐՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մածուցիկաչափության մեթոդով ուսումնասիրված է Կ—ճառագայթման ազդեցությունը բարձր ճնշման պոլիէթիլենի (ԲՃՊէ) մոլեկուլային բնութագրերի վրա հետազոտվող նմուշների տարբեր հաստությունների և ճառագայթման ինտենսիվությունների դեպքում: Ցույց է տրված, որ ճառագայթման դոզայի մեծացմանը զուգընթաց ԲՃՊէ-ի բնութագրական մածուցիկությունը ($[\eta]$) հետևաբար նաև միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգվածը նկատելիորեն աճում է: Ճառագայթման սկզբնական դոզաների դեպքում $[\eta]$ -ի ճառագայթման դեզայից կախման բնութագրող կորերի վրա դիտվում է մինիմում, որի ծագումը բացատրված է դաստիարակի և կարման պրոցեսների մրցակցող ազդեցությամբ:

Հայտնաբերված է Կ-ճառագայթման ազդման ունակության կախումը ինտենսիվությունից և ճառագայթվող նմուշների հաստությունից: