

УДК 541(64+127):539.2

В.Г. БАРХУДАРЯН, М.Г. АВETИСЯН, В.М. АСЛАНЯН,
В.И. ВАРДАНЯН

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

Методом светорассеяния исследовано влияние УФ-облучения на молекулярные характеристики полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в зависимости от толщины образцов. С повышением продолжительности облучения наблюдается значительный линейный рост среднemasсовой молекулярной массы, размеров и степени разветвленности макромолекул ПЭВД. Установлена также зависимость скорости изменения молекулярных характеристик ПЭВД от толщины облучаемых образцов.

При вискозиметрическом исследовании УФ-облученного ПЭВД в процессе облучения был установлен незначительный рост характеристической вязкости $[\eta]$, а следовательно, и средневязкостной молекулярной массы (\bar{M}_v). Зависимость относительного роста $[\eta]$ от продолжительности УФ-облучения носит нелинейный характер. В связи с этим мы предполагаем, что изменяется форма макромолекул и полидисперсность образцов [1]. Для уточнения последних предположений были проведены дополнительные исследования образцов методом светорассеяния. Результаты этих исследований приведены в настоящей работе.

Приготовление и УФ-обработка образцов описаны в работе [1]. Исследовались пластины и пленки из ПЭВД толщиной 1000, 500, 200 мкм в интервале доз, предшествующих порогу гелеобразования. Светодисперсионные исследования проводились на фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-3 конструкции ЦКБ АН СССР. Методика и условия проведения эксперимента приведены в работе [2].

Определялись среднemasсовые молекулярные массы (\bar{M}_w) и среднеквадратичные радиусы инерции $(R^2)^{1/2}$ исходных и подвергнутых УФ-облучению различной продолжительности образцов ПЭВД. Результаты этих измерений приведены в таблице.

В таблице приведены значения характеристических вязкостей ($[\eta]_g$) соответствующих образцов, измеренные вискозиметром Осталяда с диаметром капилляра 0,64 мм в декалине при 70°C, и вычисленных по способу, описанному в работе [2], а также значения $[\eta]_1$, соответствующие характеристической вязкости линейных параметров тех же молекулярных масс.

Значения характеристических вязкостей $[\eta]_g$, расчетные значения

$[\eta]$, среднemasсовые молекулярные массы (\bar{M}_w), среднеквадратичные радиусы инерции $(\bar{R}^2)^{1/2}$, индексы разветвленности (g) и среднemasсовые числа ветвлений на молекулу (\bar{m}_w) УФ-облученных образцов
ПЭВД

Толщина образцов - 1000 мкм

продолж. облуче. (мин.)	$[\eta]_g, \frac{\text{дл}}{\text{г}}$	$[\eta]_l, \frac{\text{дл}}{\text{г}}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}; \text{А}^\circ$	g	\bar{m}_w
исходный	1.33	3.260	2.84	338	0.408	10.3
20	1.33	3.535	3.20	367	0.376	12.2
40	1.34	3.755	3.50	379	0.357	13.5
60	1.34	3.962	3.80	396	0.360	13.2
90	1.35	4.164	4.08	413	0.324	16.1
120	1.35	4.456	4.51	431	0.303	18.2

толщина образцов - 500 мкм

исходный	1.34	3.260	2.84	338	0.411	10.2
20	1.36	3.535	3.20	368	0.384	11.7
40	1.35	3.835	3.61	379	0.357	13.5
60	1.37	4.054	3.92	396	0.337	15.0
90	1.39	4.206	4.14	413	0.330	15.6
120	1.41	4.629	4.77	431	0.305	18.0

толщина образцов - 200 мкм

исходный	1.33	3.261	2.84	338	0.408	10.3
30	1.35	3.741	3.48	373	0.361	13.2
60	1.42	4.109	4.00	402	0.345	14.4
90	1.44	4.456	4.51	419	0.323	16.2
150	1.45	4.924	5.23	460	0.294	19.2
180	1.47	5.306	5.84	483	0.277	21.3

Параметры длинноцепной разветвленности макромолекул ПЭВД (индексы разветвленности (g), среднemasсовые числа ветвлений на молекулу (\bar{m}_w)) рассчитаны по методу, изложенному в работе [2]. Исходя из структуры и механизма действия облучения для ПЭВД предложена трифункциональная модель ветвления [3]. В таблице приведены также значения этих параметров для соответствующих образцов.

На рис.1 приведены зависимости прироста \bar{M}_w от продолжительности облучения при различных толщинах образцов. Отчетливый линейный рост \bar{M}_w образцов с повышением продолжительности облучения свидетельствует о превалировании эффектов сшивкообразования над деструкцией. Кроме того, наблюдается зависимость эффективности воздействия УФ-облучения от толщины образца. В связи с ограниченной проникающей способностью УФ-излучения прирост \bar{M}_w у тонких образцов выше, чем у толстых. Эти данные хорошо согласуются с ре-

результатами вискозиметрических исследований [1] и свидетельствуют о том, что молекулярные превращения под воздействием УФ-облучения

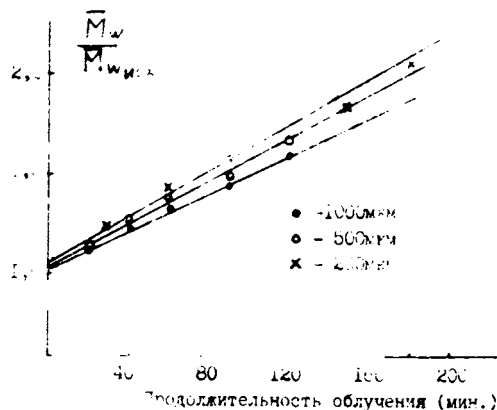


Рис.1. Зависимость прироста \bar{M}_w ПЭВД от продолжительности УФ-облучения при различных толщинах образцов (толщина образцов приведена для всех рис. в $\mu\text{м}$ - на кривых).

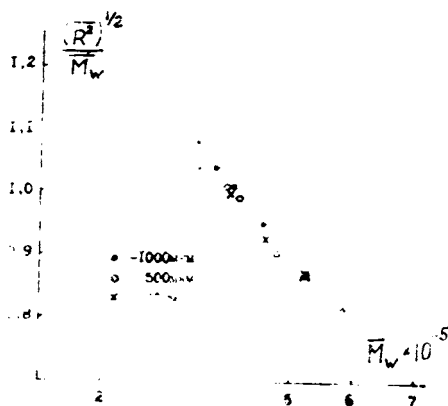


Рис.2. Зависимость $(\bar{R}^2)^{1/2} / \bar{M}_w = f(\bar{M}_w)$ для образцов ПЭВД различных толщин.

происходят в основном в поверхностном слое полимерного материала. Отметим, что этот вывод хорошо согласуется с литературными данными [4], где приведены результаты исследования пространственно-временной эволюции процесса фотостарения, сопровождающегося ростом поглощения света. Показано, что фотостарение приводит к образованию предельного слоя, профиль поглощения которого далее при воздействии света не меняется и эволюция состаренного слоя представляет собой процесс движения этого профиля в глубину образца.

Как уже отмечалось, характеристическая вязкость (или средневязкостная молекулярная масса) в процессе облучения меняется незначительно, тогда как среднемассовая молекулярная масса заметно возрастает. Это может быть связано с изменением формы макромолекул в процессе облучения. На рис.2 приведена зависимость $(\bar{R}^2)^{1/2} / \bar{M}_w = f(\bar{M}_w)$. Заметное уменьшение отношения $(\bar{R}^2)^{1/2} / \bar{M}_w$ свидетельствует об увеличении разветвленности образцов ПЭВД в процессе об-

лучения. К такому же заключению приводит зависимость отношения $(\bar{R}^2)^{1/2}/(\bar{R}^2)_{исх.}^{1/2}$ от продолжительности облучения (рис.3). Хотя это отношение увеличивается с повышением дозы, но заметно меньшая скорость по сравнению с ростом \bar{M}_w (рис.1) свидетельствует о том, что в процессе облучения резко возрастает разветвленность макро-

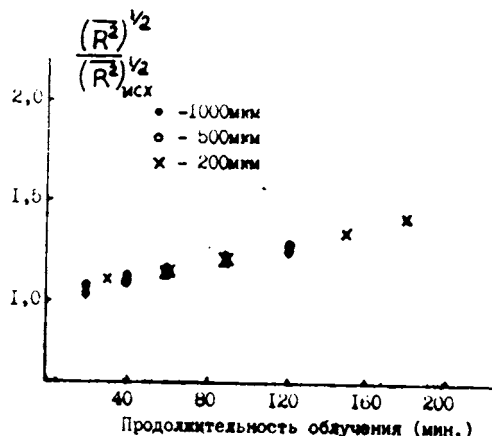


Рис.3. Зависимость отношения $(\bar{R}^2)^{1/2}/(\bar{R}^2)_{исх.}^{1/2}$ от продолжительности УФ-облучения при различных толщинах образцов.

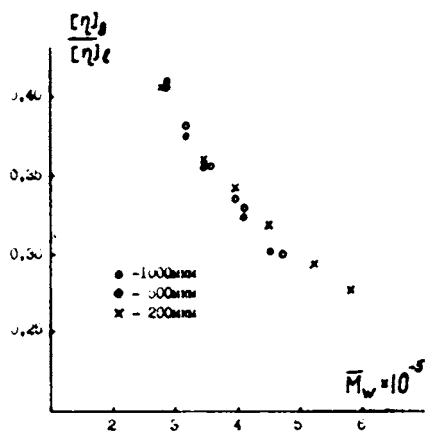


Рис.4. Зависимость $[\eta]_g/[\eta]_i=f(\bar{M}_w)$ для образцов ПЭВД различных толщин:

молекул. Ввиду разного усреднения величин \bar{M}_w и $(\bar{R}^2)^{1/2}$ более надежной считается оценка разветвленности с помощью соотношений вязкость-молекулярная масса; на рис.4 и 5 приведены эти зависимости. Уменьшение отношения $[\eta]_g/[\eta]_i$ с увеличением \bar{M}_w (рис. 4.), а также разные углы наклонов зависимостей $[\eta]_i/[\eta]_{исх.} = f(\bar{M}_w)$

(рис.5.) однозначно свидетельствуют о возрастании разветвленности в процессе облучения.

Таким образом светодисперсионные исследования ПЭВД, подвергнутого УФ-облучению в присутствии кислорода воздуха, показывают,

что с повышением продолжительности облучения наблюдается заметный рост (\bar{M}_w) , $(\bar{R}^2)^{1/2}$ и \bar{m}_w , но разные скорости возрастания этих величин свидетельствуют о том, что рост молекулярной массы сопряжен с увеличением степени разветвленности макромолекул в процессе УФ-облучения.

Установлена также зависимость упомянутых характеристик от толщины облучаемых образцов, что свидетельствует о том, что молекулярные превращения под воздействием УФ-облучения происходят в основном в поверхностном слое полимерного материала.

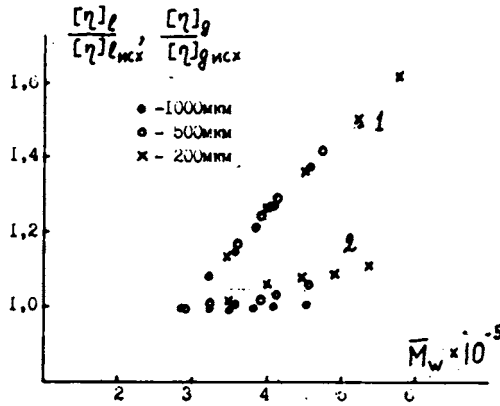


Рис.5. Зависимость $[\eta]_l/[\eta]_{l,исх} = f(\bar{M}_w)$ (1) и $[\eta]_g/[\eta]_{g,исх} = f(\bar{M}_w)$ (2) для образцов ПЭВД различных толщин.

Кафедра молекулярной физики

Поступила 18.04.1989

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бархударян В.Г., Аветисян М.Г., Асланян Л.Л. Влияние УФ-облучения на молекулярные характеристики полиэтилена. I. Исследование гидродинамических характеристик полиэтилена. - Уч. зап. ЕГУ, 1988, №3, с.58.
2. Бархударян В.Г., Аветисян М.Г. Влияние γ -облучения на молекулярные характеристики полиэтилена. II. Светодисперсионные исследования. - Уч. зап. ЕГУ, 1987, №3, с.55.
3. Штенникова И.Н., Корнеева Е.Б., Бычкова В.Е. Длинноцепная разветвленность ПЭНП. - Высокомолекулярное соединение, 1972, Б14, с.118.
4. Битюрин Н.М., Генкин В.М., Соколов В.В. Эволюция наведенного поглощения в полимерах при различных механизмах фотостарения. - Высокомолекулярное соединение, 1982, А24, №4, с.748.

Ա մ փ ո ւ թ ո մ

Լուսացրման եղանակով բառամասիրոված է ռւտրամանուշակագրւն ճառագայթման ազդեցութիւնը բարձր ճնշման պոլիէթիլենի (ԲՃՊԷ) մոլեկուլային բնութագրերի վրա կախոված նմոշների հաստութիւնից: Ճառագայթման տևողութիւն ածին զուգը նթաց դիտուել է ԲՃՊԷ-ի մակրոմոլեկուլների միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգվածի, շափների և ճեղգավորվածութիւն աւտիճանի զգալի

զծային ան՝ Ապացուցված է նաև, որ $\text{R}^{\delta}\text{H}^{\delta}$ -ի մոլեկուլային բնութագրերի փոփոխման արագությունը կախված է ճառագայթված նմուշների հաստությունից:

SUMMARY

By the method of light scattering the influence of UV-radiation of molecular characteristics of high pressure polyethylene (HPPE) in dependence of thickness of the species has been investigated. A considerable direct increasing of the average-mass molecular mass, sizes and degree of molecular branching of HPPE macromolecules with the increase of radiation duration has been observed. It has also been established that the velocity of changes in HPPE molecular characteristics depends on the thickness of radiated species.