

Физика

УДК 541(64+127):539.2

В. Г. БАРХУДАРЯН, М. Г. АВETИСЯН,
Л. Л. АСЛАНЯН

**ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНА**

**I. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА**

Вискозиметрическое исследование влияния УФ-облучения на полиэтилен высокого давления (ПЭВД) показало, что с повышением продолжительности облучения характеристическая вязкость, а следовательно, и средневязкостная молекулярная масса ПЭВД возрастает; проявляется зависимость эффективности действия облучения от толщины образцов. Исследовался интервал доз, предшествующий гелеобразованию.

Процесс старения полимерных материалов под воздействием внешних факторов разыгрывается в основном на уровне отдельных макромолекул. В результате деструкции и сшивкообразования происходят существенные изменения в исходном молекулярном ансамбле [1, 2].

Ранее нами было исследовано влияние γ -облучения на молекулярные характеристики ПЭВД [3, 4]. Было установлено, что среднемассовая молекулярная масса ПЭВД линейно растет с повышением дозы облучения, тогда как зависимость средневязкостной молекулярной массы (M_v) от дозы облучения проходит через минимум при начальных дозах. Наблюдаемый эффект объяснен изменением эффективного гидродинамического объема макромолекул в связи с тем, что при начальных дозах облучения рост молекулярной массы осуществляется за счет повышения разветвленности макромолекул.

В настоящей работе приведены результаты вискозиметрических исследований образцов ПЭВД, подвергнутых УФ-облучению на воздухе. Изучался интервал доз, предшествующий порогу гелеобразования. Отметим, что влияние УФ-облучения на молекулярные характеристики полиэтилена сравнительно мало изучено [5, 6].

Исследовались пленки и пластины ПЭВД, изготовленные методом горячего прессования на гидравлическом прессе ДРТ-36 (ГДР), толщиной в 40, 100, 200, 500 и 1000 мк. Источник УФ излучения—кварцевая лампа марки Q-139 (фирма «Medicor», ВНР). Облучение проводилось на воздухе; образцы располагались на расстоянии 30 см от лампы.

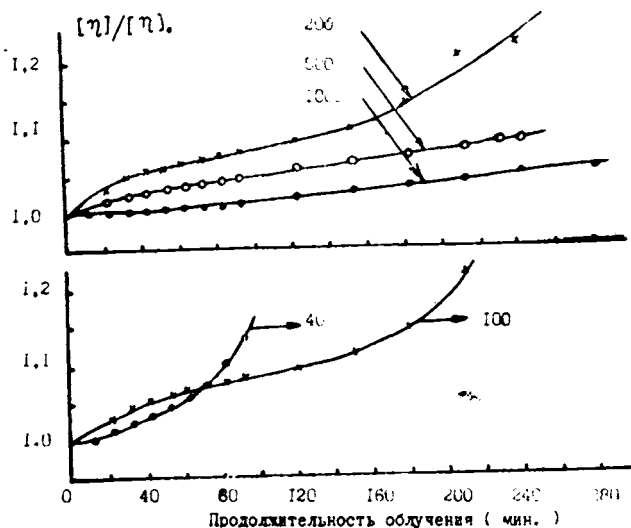
Вязкость растворов измерялась вискозиметром Оствальда; диаметр капилляра 0,64 мм. В качестве растворителя использовался декалин. Все измерения проводились при температуре $70 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Время исте-

чения растворителя при этой температуре 102 сек. Соотношение между молекулярной массой и характеристической вязкостью для изучаемой системы имеет вид [7]

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

Значения характеристических вязкостей ($[\eta]$) и констант Хаггинса (K') для исследуемых образцов в зависимости от длительности УФ-облучения приведены в таблице.

На рисунке приведены зависимости отношения $[\eta]$, а следовательно, и \bar{M}_v облученных и исходных образцов одной толщины от длительности УФ-облучения.



Зависимость $[\eta]/[\eta]_0$ от продолжительности облучения при различных толщинах образцов (значения толщины в $\mu\text{м}$ — на кривых).

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что с повышением продолжительности УФ-облучения наблюдается небольшой рост $[\eta]$, а следовательно, и \bar{M}_v ПЭВД. Симбатно изменяется и константа Хаггинса. При данной толщине образца рост $[\eta]$ с увеличением дозы облучения невелик. Вместе с тем достижение геля-точки после определенной дозы облучения свидетельствует о постоянно происходящем увеличении молекулярной массы вследствие образования межмолекулярных поперечных связей. Одновременно облучение образцов сопровождается и иницированием процессов деструкции макромолекул [2]. Очевидно, изменение молекулярного ансамбля образцов в процессе облучения сопровождается существенным изменением формы макромолекул (в частности, увеличением степени разветвленности) и увеличением полидисперсности. Об этом свидетельствует также нелинейная зависимость относительного роста $[\eta]$ от продолжительности облучения, которая пропорциональна числу разрывов и сшивок, а также полидисперсности образцов. Все эти вопросы могут быть разъяснены только после дополнительных исследований.

Наблюдается зависимость эффективности действия УФ-облучения от толщины образца: $[\eta]$ при фиксированной продолжительности облучения возрастает с уменьшением толщины. Этот результат вполне корректно объясняется интенсификацией окислительных процессов, происходящих при облучении в присутствии воздуха, что, в свою оче-

Зависимость $[\eta]$, \bar{M}_v и K' от продолжительности Уф-облучения и толщины образцов

Продол- жительность облуче- ния (мин.)	Толщина образцов (мм)																						
	1000				500				200				100				40						
	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$	K'		$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$	K'		$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$	K'		$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$	K'		$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$	K'				
исход- ный	1,33	0,751	0,379		1,34	0,760	0,378		1,33	0,751	0,375		1,34	0,760	0,388		1,33	0,751	0,388		1,33	0,751	0,395
10	1,33	0,751	0,379		1,34	0,760	0,371		1,37	0,785	0,375		1,34	0,760	0,388		1,34	0,760	0,388		1,34	0,760	0,395
20	1,33	0,751	0,379		1,36	0,777	0,378		1,39	0,802	0,384		1,38	0,794	0,390		1,35	0,768	0,390		1,35	0,768	0,398
30	1,32	0,743	0,381		1,37	0,785	0,374		1,39	0,768	0,384		1,40	0,811	0,390		1,36	0,727	0,390		1,36	0,727	0,400
40	1,34	0,760	0,380		1,37	0,768	0,377		1,41	0,820	0,386		1,38	0,794	0,388		1,36	0,777	0,388		1,36	0,777	0,432
50	1,34	0,760	0,382		1,37	0,785	0,386		1,41	0,820	0,390		1,40	0,811	0,392		1,37	0,785	0,392		1,37	0,785	0,501
60	1,33	0,751	0,385		1,37	0,785	0,391		1,42	0,828	0,398		1,42	0,828	0,401		1,40	0,811	0,401		1,40	0,811	0,510
70	1,34	0,760	0,385		1,38	0,794	0,396		1,42	0,828	0,402		1,43	0,837	0,408		1,41	0,820	0,408		1,41	0,820	0,534
80	1,34	0,760	0,384		1,38	0,794	0,404		1,43	0,837	0,398		1,44	0,845	0,412		1,46	0,820	0,412		1,46	0,820	0,755
90	1,35	0,768	0,387		1,39	0,802	0,410		1,44	0,845	0,404		1,45	0,854	0,416		1,46	0,863	0,420		1,46	0,863	0,610
120	1,35	0,768	0,386		1,41	0,820	0,416		1,45	0,854	0,444		1,46	0,863	0,438		—	—	—		—	—	—
150	1,36	0,777	0,388		1,43	0,837	0,428		1,45	0,854	0,444		1,48	0,888	0,438		—	—	—		—	—	—
180	1,37	0,785	0,392		1,44	0,845	0,450		1,47	0,871	0,476		1,53	0,925	0,487		—	—	—		—	—	—
210	1,38	0,794	0,390		1,45	0,854	0,468		1,50	0,838	0,506		1,63	1,016	0,528		—	—	—		—	—	—
240	1,39	0,802	0,394		1,46	0,863	0,476		1,52	0,916	0,513		—	—	—		—	—	—		—	—	—
280	1,40	0,811	0,401		—	—	—		—	—	—		—	—	—		—	—	—		—	—	—

редь, инициирует процессы деструкции и сшивки. По той же причине с уменьшением толщины образцов порог дозы гелеобразования смещается в сторону меньших продолжительностей облучения. Отметим, что в работе [6] изучалась зависимость скорости деструкции полиэтилен-2,6-нафталата и установлено, что деструкция протекает в основном в тонком поверхностном слое; поэтому степень деструкции растворимой фракции, определяемая по изменению $[\eta]$, четко зависит от толщины образцов. Очевидно, что при большой толщине пленок затрудняется диффузия кислорода в глубь полимера и увеличивается стойкость последнего к старению при данных условиях.

кафедра молекулярной физики и биофизики

Поступила 3.04.1987

ЛИТЕРАТУРА

1. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: ИЛ, 1962.
2. Радиационная химия макромолекул. Под ред. Доула М. М. Атомиздат, 1978.
3. Аслаян В. М., Бархударян В. Г., Кулага Л. Л. Влияние γ -облучения на молекулярные характеристики полиэтилена. I. Исследование изменений гидродинамических свойств полиэтилена.—Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 1, с. 149.
4. Бархударян В. Г., Аветисян М. Г. Влияние γ -облучения на молекулярные характеристики полиэтилена. II. Светодисперсионные исследования.—Уч. зап. ЕГУ, 1987, № 3.
5. Сироткина Н. О., Мягова М. А., Фридман Б. С., Васильева Н. М. Фотостарение полиэтиленовых пленок.—Пласт. массы., 1968, № 3, с. 15.
6. Crowther J. A. Photodestruction of polyethylene—2,6—naphthalate.—J. Appl. Polym. Sci., 1976, 20, № 7, p. 1983.
7. Рафигов С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.

Ա մ փ ն փ ու մ

Բարձր ճնշման պոլիէթիլենի (ՔՃՊէ) վրա ՈՒՄ-ճառագայթման ազդեցության մածուցիկաչափային հետազոտումը ցույց է տվել, որ ճառագայթման տևողության աճին զուգընթաց ՔՃՊէ-ի բնութագրական մածուցիկությունը, հետևապես նաև միջին մածուցիկային մոդուլային զանգվածը աճում է. և հայտ է գալիս ճառագայթման ազդեցության էֆեկտիվության կախումը նմուշների հաստությունից: Հետազոտված է գելագոյացմանը նախորդող դոզաների տիրույթը:

Summary

The viscosimetric investigation of the influence of UV-radiation on low density polyethylene (LDPE) has shown that with the increasing of the radiation time the characteristic viscosity and hence the average viscose molecular mass of LDPE increases. A dependence of effectivity of radiation action on the thickness of species has been observed. The interval of doses preceding gelation has been investigated.