

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1997, том 39, № 4, с. 727–730

УДК 541(15+64):542.943

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1997 г. С. Б. Бурухин, В. П. Плешанов, С. М. Берлянт

Государственный научный центр Российской Федерации
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова". Обнинский филиал
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 21.03.96 г.

Принята в печать 21.08.96 г.

Исследовано влияние радиационной прививочной полимеризации акриловых мономеров при высоких и низких мощностях дозы излучения на термоокислительную стабильность полиэтилена низкой плотности. Выявлена зависимость изменения термоокислительной стабильности привитых систем от режима их получения, связанная с особенностями формирования микрогетерогенной структуры привитого полимера в полимере-матрице. Отмечена возможность повышения стабильности полиэтилена к процессам окисления за счет создания поверхностных привитых слоев.

Радиационная прививочная полимеризация – метод, позволяющий активно воздействовать на полимерные материалы, направленно формируя у них требуемый комплекс свойств [1]. При эксплуатации такие материалы могут подвергаться различным видам воздействий, в том числе и нагреванию на воздухе, когда протекают процессы окисления, приводящие к изменению физико-химических свойств. В этой связи практическая значимость исследований процессов термоокисления радиационно-привитых полимеров имеет по крайней мере два самостоятельных аспекта: изучение влияния термоокисления на эксплуатационные свойства привитых материалов и исследование возможностей радиационной прививочной полимеризации для направленного регулирования стабильности полимеров к термоокислению. В настоящее время число работ, посвященных исследованию термоокисления радиационно-привитых систем, весьма ограничено [2] и все они относятся к первому аспекту проблемы. Цель настоящей работы – исследование возможностей регулирования термоокислительной стабильности ПЭНП посредством радиационной прививочной полимеризации мономеров акрилового ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радиационную прививочную полимеризацию осуществляли прямым методом путем облучения пленок ПЭНП в паровой фазе мономеров при относительном давлении паров 0.9 и температуре 25°C. Для инициирования использовали γ -излучение ^{60}Co при низкой мощности дозы излучения ($R = 0.1$ Гр/с) или поток ускоренных электронов ускорителя при $R = 55$ и 370 Гр/с. Объектами исследования служили радиационно-привитые системы: ПЭ с привитой ПАК и ПЭ с привитым ПАМ при низких R и имеющие равномерное по объему распределение привитого полимера (соответственно ПЭ–0.1 ПАК и ПЭ–0.1 ПАМ). Образцы ПЭ–55 ПАК и ПЭ–370 ПАМ получены при $R = 55$ и 370 Гр/с. Макрогетерогенная структура последних характеризуется наличием двух наружных слоев протяженностью 10 мкм с равномерным по слою распределением привитого полимера и немодифицированным прививкой ядром ПЭ. Для модифицирования использовали пленку ПЭНП толщиной 50 мкм.

Облучение ПЭНП и радиационно-привитых образцов до необходимых значений поглощенных доз осуществляли в вакууме γ -излучением ^{60}Co с последующим отжигом в вакууме при 80°C.

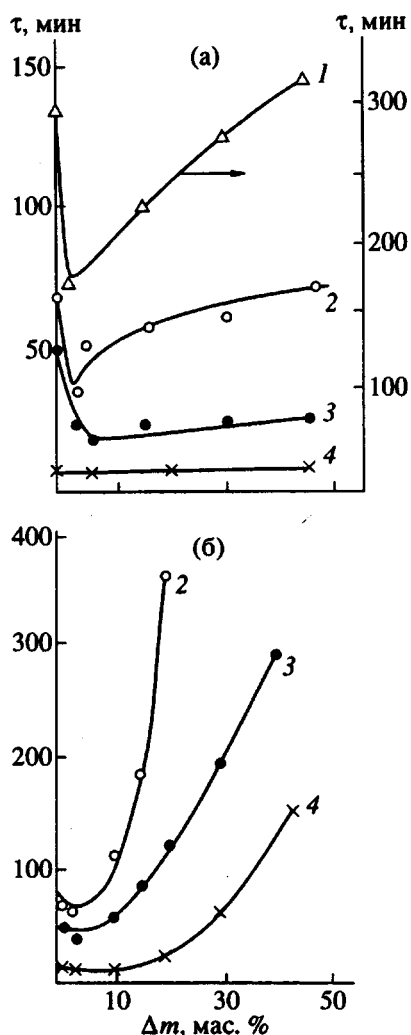


Рис. 1. Зависимости индукционного периода окисления образцов ПЭ-0.1 ПАК (а) и ПЭ-0.1 ПАН (б) от количества привитого полимера при 140 (1), 160 (2), 180 (3) и 200°C (4).

Окисление привитых материалов и исходного ПЭ проводили в статической установке при давлении кислорода в системе 0.08 МПа в диапазоне 140–200°C по методике [3]. За критерий термоокислительной стабильности принимали индукционный период окисления. Его величина соответствовала времени, в течение которого давление в ячейке с образцом изменялось на 10×10^{-4} Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радиационную прививку можно рассматривать как процесс диффузии мономера в полимерную матрицу с его дальнейшей фиксацией в ней в виде привитых полимерных цепей. Поскольку диффузия осуществляется по наиболее структурно неупорядоченным участкам полимера, где в дальнейшем локализуются и процессы термоокис-

ления, метод радиационной прививочной полимеризации позволяет целенаправленно воздействовать на наиболее уязвимые для окисления области. В результате прививки меняется химический состав материала, его плотность, подавляется молекулярная подвижность цепей [2] и понижается скорость диффузионных процессов [4, 5]. При этом, в зависимости от условий облучения, могут быть получены образцы, имеющие одинаковый по соотношению компонентов состав, но отличающиеся по своей структуре и свойствам [1, 5].

На рис. 1а приведены кривые изменения индукционного периода при различных температурах окисления образцов ПЭ-0.1 ПАК от количества привитой ПАК. Как видно, кривые характеризуются наличием минимума в области малых количеств привитого полимера. Понижение термоокислительной стабильности ПЭ на начальных стадиях прививки может быть связано, с одной стороны, с ростом концентрации третичных углеродных атомов, а с другой – с уменьшением подвижности макромолекул матрицы за счет прививки боковых цепей. Понижение молекулярной подвижности существенно затрудняет процессы обрыва цепей окисления при практически неизменной скорости процессов их зарождения и передачи, в результате чего увеличивается длина кинетических цепей окисления, а, следовательно, и скорость окисления. Последующее накопление привитого полимера способствует росту термоокислительной стабильности материала, что может быть связано с усилением структурирующего действия привитого полимера и повышению вероятности протекания внутриклеточных реакций рекомбинации радикалов непосредственно в зоне их возникновения. Кроме того, образование микрогетерогенной структуры и заторможенность молекулярной подвижности приводит к локализации процесса в первичных очагах окисления [6] и к увеличению периода индукции окисления. Сравнение зависимостей, полученных при разных температурах окисления, обнаруживает постепенное вырождение ветви роста термоокислительной стабильности, а при 180°C она отсутствует вообще. Такое вырождение может быть связано с увеличением вклада стадии разветвления цепи окисления за счет интенсивного протекания высокотемпературного распада гидроперекиси и с понижением структурирующего действия привитого полимера при высоких температурах.

На рис. 1б представлены те же кривые для ПЭ-0.1 ПАН. Видно, что эти кривые качественно соответствуют обсуждаемым выше. Вместе с тем особенностью данных систем являются более высокие величины индукционного периода окисления и меньшая величина “провала” кривой: при 160°C он практически исчезает. Такие особенности поведения ПЭ-0.1 ПАН можно понять из природы химических реакций, протекающих в ре-

зультате термоллиза ПАН на воздухе, который в отличие от термоллиза ПАК сопровождается образованием широкого ряда продуктов, часть из которых способна ингибировать процесс окисления ПЭ [7–9]. Это позволяет рассматривать ПАН не только как компонент, активно влияющий на структуру и релаксационные свойства ПЭ, но и как антиоксидант. При этом стабилизирующая способность ПАН усиливается непосредственно при нагревании материала.

На рис. 2 приведены кривые индукционного периода окисления от количества привитого полимера для радиационно-привитых образцов, полученных при высоких R и имеющих слоевую макроструктуру. Как видно, зависимости периода индукции окисления от количества привитого полимера претерпевают те же качественные изменения, что и в системах, полученных при низких R , имеющих равномерное распределение привитого полимера по объему ПЭ. Здесь также сохраняется эффект более высокого стабилизирующего действия ПАН по сравнению с ПАК. Вместе с тем сравнение кривых на рис. 1 и 2 показывает, что возрастание термоокислительной стабильности в образцах, полученных при высоких R , происходит интенсивнее, несмотря на наличие немодифицированного срединного слоя ПЭ.

Более высокий стабилизирующий эффект, связанный с особенностями структурной организации в образцах, полученных при высоких R , обнаруживается и при сопоставлении величин индукционного периода окисления для образцов ПЭ–55 ПАК, ПЭ–0.1 ПАК, а также для специально синтезированных образцов ПЭ–ПАК (пост), полученных паровозгонкой постполимеризацией, и имеющих микроструктуру, близкую к микроструктуре образца ПЭ–0.1 ПАК. Все образцы имели одинаковый химический состав (массовая доля привитого полимера составляла 0.3) и одинаковое, равномерное по объему материала, распределение привитого полимера. Индукционные периоды окисления при 160°C в образцах ПЭ–0.1 ПАК и ПЭ–ПАК (пост) были одинаковы и составляли 60 мин, тогда как для образца ПЭ–55 ПАК этот параметр составлял 130 мин.

Влияние надмолекулярной структуры привитого полимера на процессы окисления полимера-матрицы прослеживается также и в случае, когда прививку проводили на предварительно облученном ПЭ. На рис. 3 представлены кривые изменения индукционного периода окисления облученного ПЭ, а также полученных на его основе образцов ПЭ–0.1 ПАК и ПЭ–55 ПАК от интегральной поглощенной дозы. Как показывает сравнение, кривые зависимости индукционного периода окисления для образцов ПЭ–0.1 ПАК качественно совпадают с аналогичными зависимостями для образцов ПЭ, подробно описанными в рабо-

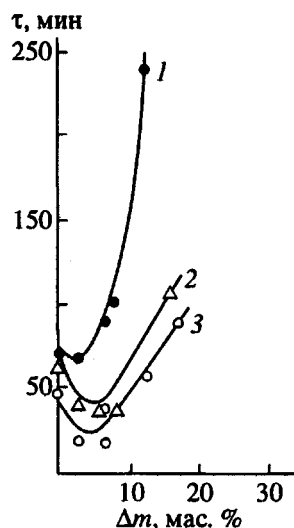


Рис. 2. Зависимость индукционного периода термоокисления образцов ПЭ–370 ПАН (1, 3) и ПЭ–55 ПАК (2) от количества привитого полимера при 160 (1, 2) и 180°C (3).

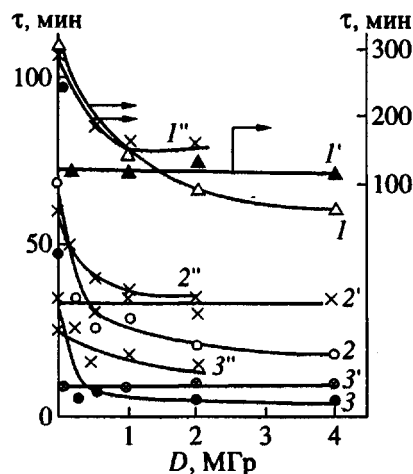


Рис. 3. Зависимость от поглощенной дозы облучения индукционного периода термоокисления ПЭ (1–3), привитых образцов ПЭ–55 ПАК с 0.7 мас. % ПАК (1'–3') и ПЭ–0.1 ПАК с 30 мас. % ПАК (1''–3'') при 140 (1, 1', 1''), 160 (2, 2', 2'') и 180°C (3, 3', 3'').

тах [3, 10]. Однако значения периода индукции окисления для радиационно-привитых образцов выше, чем для облученного ПЭ. Ход зависимости периода индукции окисления образцов ПЭ–55 ПАК качественно отличается от рассмотренных выше зависимостей. Во всем интервале исследованных значений индукционный период окисления этих образцов не зависит от интегральной поглощенной дозы облучения. Его значения соответствуют величинам, полученным для образца

ПЭ-55 ПАК с той же массовой долей привитого полимера (рис. 1).

Поскольку ПАК в химическом отношении не проявляет свойств антиоксиданта, то и характер изменения термоокислительной стабильности в ПЭ-0.1 ПАК с разделенными фазами качественно аналогичен характеру данной зависимости для чистого компонента системы, который подвержен окислению. В противоположность этому образование при высоких R сетки привитого полимера предполагает и большее взаимное влияние полимера и матрицы в системах ПЭ-55 ПАК.

Авторы выражают признательность И.Ю. Бабкину за проявленный к работе интерес и за полезные замечания, высказанные в ходе обсуждения ее результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цетлин Б.Л., Власов А.В., Бабкин И.Ю. Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В.А. М.: Наука, 1973. С. 108.
2. Круль Л.П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск: Университетское, 1986. С. 125, 160.
3. Плешанов В.П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1989.
4. Бурухин С.Б., Бабкин И.Ю. Радиационно-химические методы повышения барьерных свойств пластмасс. М.: НИИТЭХим, 1987.
5. Бурухин С.Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1990.
6. Ливанова Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 39.
7. Логинова Т.П., Бронштейн Л.М., Мирзоева Е.Ш., Езерницкая М.Г., Локишин Б.В., Генин Я.В., Валецкий П.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 28.
8. Солодовников С.П., Бронштейн Л.М., Логинова Т.П., Мирзоева Е.Ш., Лепендина О.Л., Валецкий П.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 26.
9. Платонова Н.В., Клименко И.Б., Майбуров С.П., Тараканов Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 2. С. 65.
10. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. С. 169.

Influence of Radiation-Induced Graft Polymerization on the Thermooxidative Stability of Polyethylene

S. B. Burukhin, V. P. Pleshanov, and S. M. Berlyant

State Scientific Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry",
Obninsk, Kaluzhskaya oblast', 249020 Russia

Abstract—These studies were performed to reveal how radiation-induced graft polymerization of acrylic monomers at high and low dose rates affects the thermooxidative stability of LDPE. The dependence of the thermooxidative stability of grafted systems on the regime of their preparation was elucidated. This dependence is related to the formation of a microheterogeneous structure of a grafted polymer in the polymer matrix. The oxidation stability of polyethylene may be enhanced by forming the grafted surface layers.