

ZORICA M.
KAČAREVIĆ-POPOVIĆ¹
SLOBODAN JOVANOVIĆ²
LJILJANA NOVAKOVIĆ¹
DUŠAN KOSTOSKI¹

¹Institut za nuklearne nauke
"Vinča", Beograd

²Tehnološko-metalurški fakultet,
Beograd

NAUČNI RAD

536.13+678.4-036.7:66.085

TOPLOTNA SVOJSTVA ORIJENTISANIH POLIETILENA UMREŽENIH GAMA ZRAČENJEM

Savremena istraživanja su usmerena ka primeni radijacione tehnologije umrežavanja polimera za umrežavanje orijentisanih polietilena. U ovom radu su ispitane promene entalpije topljenja, specifičnog toplotnog kapaciteta, temperature topljenja i koeficijenta linearnog toplotnog širenja orijentisanog LLDPE-a, umreženog gama zračenjem. Na osnovu toplotnih svojstava su određeni parametri morfologije. Nelinearna zavisnost izmerenih parametara od stepena razvlačenja i apsorbovane doze je povezana sa strukturnom transformacijom usled makrostrukturne orijentacije, lamelarno-fibrilnom transformacijom i radijaciono indukovanim raskidanjem zategnutih molekula u amorfnim zonama i poprečnim povezivanjem na površinama lamela.

Orijentisani polimeri su klasa materijala koja zauzima sve značajnije mesto i u tehnološkom i u naučnom smislu. Viskoelastična priroda orijentisanih polimera ograničava njihovu primenu u uslovima povišene temperature ili trajnog opterećenja. Istraživanja ukazuju da se značajne promene viskoelastičnih svojstava ovih materijala mogu postići umrežavanjem krajnjih produkata pod pažljivo odabranim uslovima. Savremena istraživanja su usmerena ka primeni radijacione tehnologije umrežavanja orijentisanih polimera, posebno orijentisanih polietilena. Naime, polietileni su najčešće primenjivani iz grupe radijaciono umrežavajućih polimera. Međutim, uglavnom su ispitivana mehanička svojstva polietilena umreženih gama zračenjem. Malo podataka ima o toplotnim svojstvima ovako modifikovanih polimera. Ispitivanje ponašanja prilikom topljenja orijentisanih polietilena umreženih gama zračenjem je potrebno za njihovu upotrebu u uslovima visokih temperatura, koja je određena njihovim karakteristikama topljenja [1,2]. Poseban značaj poznavanja toplotnih svojstava orijentisanih polietilena umreženih gama zračenjem je direktna zavisnost mehaničkih i električnih svojstava od njihovih toplotnih svojstava [3, 5].

U ovom radu su ispitane promene entalpije topljenja, specifičnog toplotnog kapaciteta, temperature topljenja i koeficijenta linearnog toplotnog širenja orijentisanog linearnog polietilena male gustine (LLDPE) za stepene razvlačenja 5,0, 6,5, 9,0 i 11,0, umreženog gama zračenjem do apsorbovanih doza od 300 kGy. Na osnovu ispitanih toplotnih svojstava je izvršena strukturna analiza određivanjem parametara morfologije: stepena kristaliničnosti, broja defekata kristalne matrice i energije aktivacije topljenja. Efekat zračenja je ispitan i preko G vrednosti kristalnih ćelija isključenih iz kristalne matrice po 100 eV apsorbovane energije dobijenih na

osnovu podataka o temperaturama topljenja. Pošto toplotna svojstva direktno zavise ne samo od nadmolekulske strukture, već i od molekulske strukture polimera, ali i od stepena interakcije u njemu, na osnovu određenih toplotnih svojstava je uspostavljena veza između promena u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi pod dejstvom gama zračenja.

Cilj rada je doprinos izboru optimalnih parametara u radijacionoj tehnologiji orijentisanih polietilena.

EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivanje efekata gama zračenja je vršeno na linearnom polietilenu male gustine, LLDPE, UNION CARBIDE DFDA 7540 NT ($M_w=108000$, $\rho=0,920$ gcm⁻³). Uzorci za jednoosnu orijentaciju su sečeni iz folija dobijenih presovanjem (Carver presa, $T=150$ °C, $p=1,75$ MPa, vreme 5 min, hladjenje u vodi na 18 °C). Jednoosna orijentacija polietilena je vršena u aparatu za naponska ispitivanja firme Zwick snabdevenim komorom za rad na povišenim temperaturama, na uzorcima dimenzija 100x10x10 mm. Uzorci polietilena su termostimirani 1h na 80°C, a zatim orijentisani na istoj temperaturi brzinom od 5 mm min⁻¹, do stepena razvlačenja 5,0, 6,5, 9,0 i 11,0 i hladjeni razvučeni u hvatajkama aparata. Ozračivanje je vršeno gama zračenjem u radijacionoj jedinici za industrijsku sterilizaciju, brzinom doze od 6 kGy h⁻¹, na vazduhu na temperaturi od 18°C, do ukupno apsorbovanih doza od 300 kGy. Kalorimetrijska merenja su obavljena na diferencijalnom skening (dinamičkom) kalorimetru, DSC-2 Perkin-Elmer, u temperaturnom opsegu 320-450 K, brzinom grejanja 10°C min⁻¹. Koeficijent linearnog toplotnog širenja je određen na Perkin-Elmer termomehaničkom analizatoru, model TMS-2, u opsegu temperatura od -100 do 10°C, brzinom grejanja od 10°C min⁻¹.

REZULTATI I DISKUSIJA

Osnovni radijaciono indukovani hemijski efekti u orijentisanom polietilenu su raskidanje zategnutih molekula koje se odvija u amorfnoj fazi i na granicama faza,

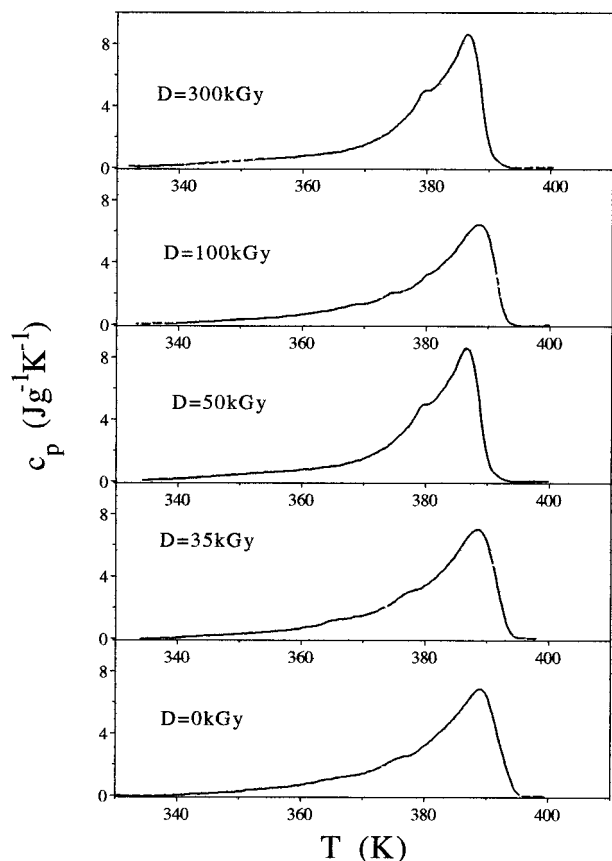
Adresa autora: Z.M. Kačarević-Popović, Institut za nuklearne nauke "Vinča" 11000 Beograd P. Fah 522
e-mail: zkacar@rt270.vin.bg.ac.yu
Rad primljen: Jul 30, 2001
Rad prihvaćen: Oktobar 1, 2001.

poprečno povezivanje i umrežavanje, koje se odvija uglavnom u amorfnoj fazi i na granicama faza, odnosno površinama lamela i nastajanje transvinilidenskih nezasićenja u kristalima. Transvinilidenska nezasićenja imaju koplanarnu strukturu koja se razlikuje od tetraedarske strukture veza u kristalu polietilena i predstavljaju defekte kristalne matrice [2].

Oblik krivih topljenja (slika 1, za stepen razvlačenja 11,0) i pojava dodatnih pikova na nižim temperaturama ukazuje na nehomogenu raspodelu napona u orijentisanom polimeru i rekristalizaciju kao posledicu gama zračenja. Na osnovu dobijenih termograma kalorimetrijskim merenjima, integracijom površine ispod krive topljenja određena je promena entalpije topljenja, Δh u Jg^{-1} . Strukturni parametar – stepen kristaliničnosti je odnos promene entalpije topljenja ispitivanog polietilena sa promenom entalpije topljenja 100 % kristalnog polietilena ($\Delta h_{100\% \text{krist.}} = 291 \text{ Jg}^{-1}$)². Dobijene vrednosti za stepene razvlačenja 1,0, 6,5 i 11,0 i apsorbovane doze do 300 kGy su date na slici 4.

Promena toplotnog svojstva, specifičnog toplotnog kapaciteta kristalne faze, c_p u $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$, sa temperaturom, dobijena je iz termograma topljenja i zavisi od strukturnog parametra broja defekata u kristalnoj matrici, N, prema izrazu (1) [6]:

$$\Delta c_p = Z(\text{Nu}^2/\text{RT}^2)e^{-u/\text{RT}} \quad (1)$$

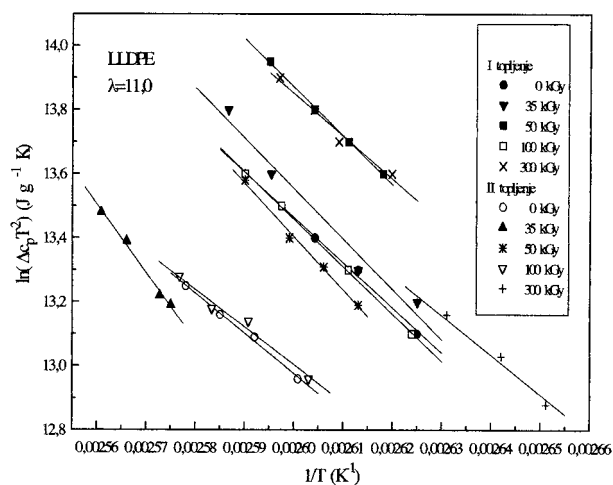


Slika 1. Krive topljenja za stepen razvlačenja 11,0
Figure 1. Fusion endotherms for the draw ratio 11,0

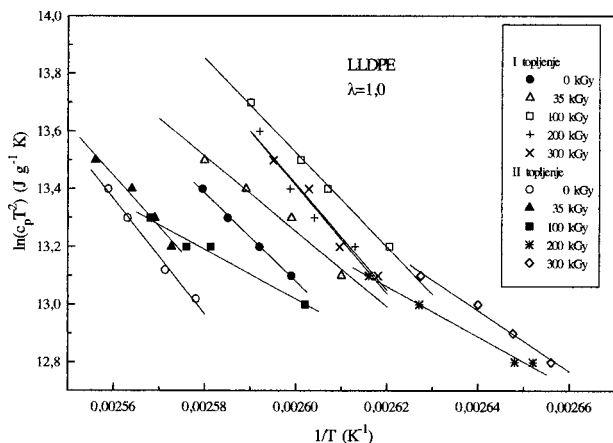
u kome je: Δc_p – promena molnog toplotnog kapaciteta kristalne faze, u – energija aktivacije preuređivanja segmenata u kristalnoj rešetki, Z koordinacioni broj, N broj defekata, R univerzalna gasna konstanta. Korišćenjem izraza (1) u logaritamskom obliku (slike 2 i 3) izračunate su vrednosti broja defekata kristalne matrice i energije aktivacije prelaza u neuređenu strukturu, date na slici 4.

Dobijene vrednosti ukazuju da strukturni parametri zavise od stepena razvlačenja i apsorbovane doze gama zračenja i da je zavisnost nelinearna.

Stepen kristaliničnosti raste sa stepenom razvlačenja. Broj defekata i energija aktivacije topljenja se umanjuju sa stepenom razvlačenja ukazujući na relaksaciju defekata usled orijentacije. U neorijentisanom polietilenu



Slika 2. Efekat temperature na $\ln(\Delta c_p T^2)$ za orijentisani LLDPE ($\lambda=11,0$) za različite apsorbovane doze (0, 35, 50, 100 i 300 kGy)
Figure 2. Effect of temperature on $\ln(\Delta c_p T^2)$ for oriented LLDPE ($\lambda=11,0$) at various levels of irradiation doses (0, 35, 50, 100 and 300 kGy).



Slika 3. Efekat temperature na $\ln(\Delta c_p T^2)$ za neorijentisani LLDPE za različite apsorbovane doze (0, 35, 50, 100, 200 i 300 kGy)
Figure 3. Effect of temperature on $\ln(\Delta c_p T^2)$ for unoriented LLDPE ($\lambda=1,0$) at various levels of irradiation doses (0, 35, 50, 100 and 300 kGy)

Tabela 1. G(-krist.) za stepene razvlačenja 1,0, 5,0, 6,5, 9,0, 10,0 i 11,0

Table 1. G(-cryst.) for various draw ratios 1,0, 5,0, 6,5, 9,0, 10,0 i 11,0

Apsorbovana doza, kGy	G vrednost					
λ	1,0	5,0	6,5	9,0	10,0	11,0
0-300	3,7	5,7	12,2	20,2	21,5	18,7

parametri N i u se uvećavaju sa apsorbovanom dozom, osim u fazi početne gelatizacije. Za visoke stepene razvlačenja u oblasti visokih apsorbovanih doza parametri N i u se umanjuju. Umanjenje N i u je posledica radijaciono indukovanih promena u amorfnim zonama, odnosno raskidanja zategnutih molekula, što dovodi do umanjena slobodne površinske energije lamela. Efekat je izraženiji na tanjim lamelama koje se tope u oblasti nižih temperatura.

G vrednosti kristalnih ćelija isključenih iz kristalne faze po 100 eV apsorbovane energije (tabela 1) dobijene su na osnovu temperatura topljenja u gornjem kraju intervala topljenja, korišćenjem izraza (2), u kome su Dole i Howard povezali molski udeo (X) kristala posle ozračivanja, sa vrednostima temperature topljenja pre ($T_{m,0}$) ($X=1$) i posle ($T_{m,D}$) ozračivanja, prema jednačini koju je izveo Flory [7]:

$$\frac{1}{T_{m,D}} - \frac{1}{T_{m,0}} = \frac{R}{\Delta H} \ln X \quad (2)$$

gde je R gasna konstanta, a ΔH promena entalpije topljenja po molu kristala. Broj kristala koji je isključen iz kristalne matrice po 100 eV apsorbovane energije, G (-krist.) izračunava se prema jednačini:

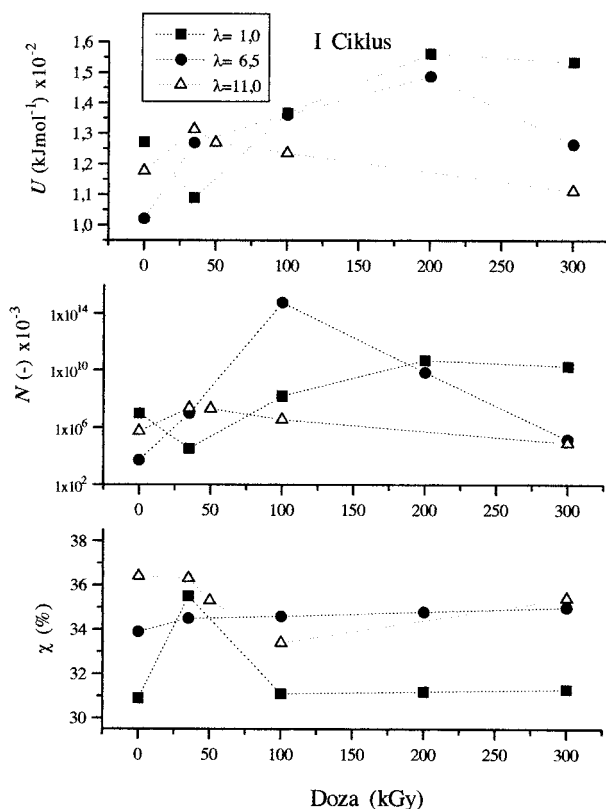
$$G(-\text{krist.}) = \frac{(1-X) N_A 10^2}{MD} \quad (3)$$

gde je X molski udeo kristala dobijen iz T_m , N_A Avogadrov broj, D apsorbovana doza u eVg^{-1} , molarna masa lanca duž c-ose kristala (28 g mol^{-1}). Vrednosti G (-krist.) se uvećavaju sa stepenom razvlačenja kao posledica izmenjenog kontakta između lamela i obrazovanja pora usled kojih dolazi do porasta radijaciono indukovanih defekata u lamelama, ali i obrazovanja poprečnih veza na površinama lamela koje imaju manji odnos površina/zapremina i koje se tope u gornjem kraju intervala topljenja.

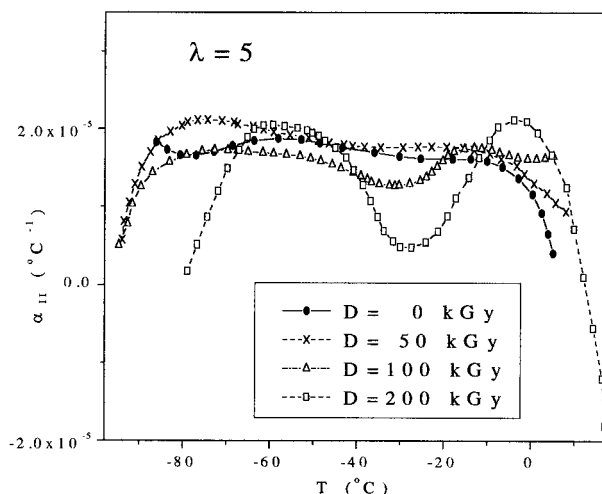
Toplotno širenje polimera se kvantitativno izražava preko koeficijenta linearnog toplotnog širenja koji se definiše kao udeo promena dužine, L, sa jediničnom promenom temperature, T:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

Nastajanje pora u polietilenu usled orijentacijom indukovane promene strukture, lamelarno-fibrilne transformacije je iskazano uvećanjem koeficijenta linearnog toplotnog širenja u pravcu razvlačenja, $\alpha_{||}$ u $^{\circ}\text{C}^{-1}$, za stepen razvlačenja 9,0, slike 5 i 6. Promena koeficijenta linearnog toplotnog širenja sa apsorbovanom dozom je posledica promena i molekulske i nadmolekulske strukture: stepena kristaliničnosti, raskidanja zategnutih pove-

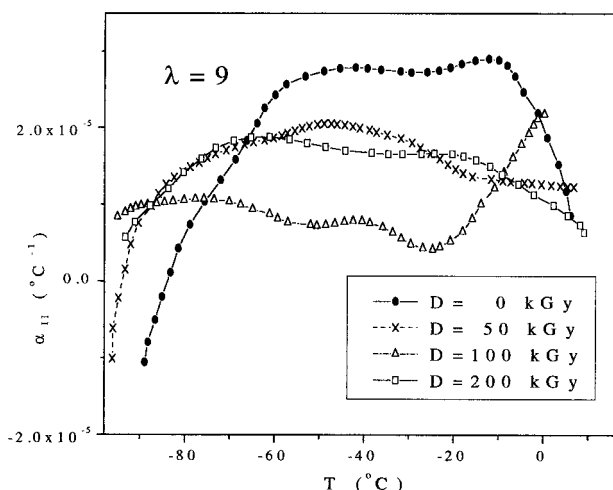


Slika 4. Uporedne vrednosti stepena kristaliničnosti χ , broja defekata N i energije aktivacije prelaza u neuređenu strukturu, u Figure 4. Relationship between the degree of crystallinity χ , the number of defects N and the activation energy of the ordering transition, u



Slika 5. Koeficijent linearnog toplotnog širenja u pravcu razvlačenja, $\alpha_{||}$ u $^{\circ}\text{C}^{-1}$ za stepen razvlačenja 5,0, za apsorbovane doze do 200 kGy

Figure 5. Linear thermal expansion coefficient parallel to the draw direction, $\alpha_{||}$ in $^{\circ}\text{C}^{-1}$, for the draw ratio 5,0, for irradiated samples with various doses (to 200kGy)



Slika 6. Koeficijent linearnog toplotnog širenja u pravcu razvlačenja, α_{11} u $^{\circ}\text{C}^{-1}$ za stepen razvlačenja 9.0 za apsorbirane doze do 200 kGy

Figure 6. Linear thermal expansion coefficient parallel to the draw direction, α_{11} in $^{\circ}\text{C}^{-1}$, for the draw ratio 9.0, for irradiated samples with various doses (to 200kGy).

zujućih molekula i radijaciono indukovanih reakcija poprečnog povezivanja iznad gel doze (100 kGy) [8–10].

ZAKLJUČAK

Praćenje ispoljavanja uticaja radijaciono hemijskih promena raskidanja zategnutih makromolekula (koji su najosetljiviji na radijaciono indukovane efekte) i popre-

čnog povezivanja na nadmolekulsku strukturu, preko parametara nadmolekulske strukture, omogućeno je merenjem toplotnih svojstava orijentisanog polietilena. Nelinearna zavisnost toplotnih svojstava i parametara nadmolekulske strukture od stepena razvlačenja i apsorbirane doze gama zračenja je posledica orijentacijom indukovane promene strukture za oblasti viših stepena razvlačenja, lamelarno fibrilne transformacije i unošenja napona u amorfne zone i na granice faza usled zatezanja povezujućih i prepletenih molekula.

LITERATURA

- [1] V.B.F. Mathot : "Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers"; Hanser Publishers, Munich, (1994).
- [2] Z. Kačarević–Popović, D. Kostoski, Z. Stojanović, V. Đoković, Polym. Deg. Stab., **56**, (1997) 227–233.
- [3] V. Đoković, Z. Kačarević–Popović, D. Dudić, D. Kostoski, Polym. Deg. Stab., **61**, (1998) 73–77.
- [4] E. Suljovrujić, D. Kostoski, Z. Kačarević–Popović, J. Dojčilo- lović, Polym. Int., **48**, (1999) 1193–1196.
- [5] E. Suljovrujić, Z. Kačarević–Popović, D. Kostoski, J. Dojčilo- lović, Polym. Deg. Stab., **71**, (2001) 367–373.
- [6] A.R.R. Zahran, A.Z. Kander, A.A. Higay, M.E. Kassem, J. Appl. Polym. Sci., **49**, (1993) 1291–1297.
- [7] R.P. Kusy, D.T. Turner, Rad. Chem., **4**(3), (1971) 337–339.
- [8] D. Kostoski, Z. Kačarević–Popović, L.J. Novaković, Polym. Deg. Stab., **50**, (1995) 49–52.
- [9] V. Đoković, D. Kostoski, S. Galović, M. Dramićanin, Z. Kačarević–Popović, Polymer, **40**, (1999) 2631–2637.
- [10] Z. Kačarević–Popović, D. Kostoski, L.J. Novaković, Rad. Phys. Chem., **55**, (1999) 645–648.

SUMMARY

THERMAL PROPERTIES OF ORIENTED POLYETHYLENE CROSSLINKED BY GAMMA IRRADIATION

(Scientific paper)

Zorica M. Kačarević–Popović¹, Slobodan Jovanović², Ljiljana Novaković¹, Dušan Kostoski¹

¹Institute of Nuclear Science "Vinča", Belgrade, ²Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Radiation crosslinking is found to be one of the most convenient methods for improving the long term properties of oriented polyethylene. A considerable body of information exists concerning the effect of irradiation on the mechanical properties of oriented polyethylene. The goal of the present investigation was to acquire more direct structural information concerning the effect of irradiation using differential scanning calorimetry and thermo–mechanical analysis.

The effect of ionizing radiation on the melting behavior and thermal expansion behavior of linear low–density polyethylene (LLDPE) was investigated in this study. The supermolecular structure parameters, the degree of crystallinity, the radiation–induced physical changes in the crystal structure $G(-\text{cryst.})$, the number of defects in the crystal structure and the activation energy of the ordering transition were evaluated from the changes in the enthalpy of fusion, the melting temperature and the specific heat capacity data.

The changes in the investigated parameters are related to changes in the molecular and supermolecular structure of oriented polyethylene caused by gamma irradiation. Non–linear changes in the structural parameters with draw ratio and absorbed dose are a consequence of the lamella–fibrillas transformation induced by drawing and the radiation–induced scission of taut tie molecules and crosslinking reactions.

Key words: Polyethylene • Uniaxial orientation • Gamma irradiation • Crosslinking • Supermolecular structure • Thermal properties • Ključne reči: Polietilen • Jednoak- sijalna orijentacija • γ -ozračivanje • Umrežavanje • Supermolekulska struktura • Termička svojstva •

