

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, Л. Д. Дерюгина, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 201, 850, 1971.
2. Э. Н. Телешов, И. В. Васильева, А. Н. Праведников, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис Авт. свид. 374345, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 15.
3. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A1, 1537, 1963.
4. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. В. Копылов, Г. Г. Розанцев, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Химия гетероциклических соединений, 1968, 339.
5. F. Ulmann, J. Korselt, Ber., 40, 641, 1906.
6. Герм. пат. 727869, 1942; Chem. Abstrs, 37, 6675, 1943.
7. Н. Н. Вознесенская, Г. Ф. Шалыгин, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., A12, 1396, 1970.
8. Н. Н. Вознесенская, Диссертация, 1971.
9. R. Scholl, W. Neubergen, Monatsch. Chem., 57, 95, 1931.
10. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Д. С. Тугуши, С. С. Гитис, А. В. Иванов, Е. В. Богданова, Высокомолек. соед., A14, 686, 1972.
11. Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Авт. свид. 345174, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 22.
12. Г. И. Браз, Г. В. Мясникова, А. Я. Якубович, В. П. Базов, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Химия гетероциклических соединений, 1967, 215.
13. Д. С. Тугуши, Диссертация, 1972.

УДК 539(2+3):541.64:537.531

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ В ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКНАХ

А. Н. Шайтанова, К. Д. Писманник,
Т. В. Бажбеук-Меликова, А. Ш. Гойхман,
Н. П. Мацубара, Н. А. Мялов

Ранее было показано, что надмолекулярная структура, а также сравнительно большая удельная поверхность полимерных волокон, определяют ряд специфических особенностей их радиационно-химического поведения [1–3].

Однако работы, посвященные изучению влияния ионизирующих излучений на синтетические, в частности полиамидные волокна, касаются главным образом действия больших доз радиации (50,0 Мрад и выше) [4–7], в то время как действие относительно малых доз (0,5–50,0 Мрад) исследовано мало [8, 9]. В работе [9] впервые для исследования радиационных нарушений структуры полимерных волокон был использован метод малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. Результаты, полученные авторами, свидетельствуют о том, что этот метод весьма чувствителен к процессам, развивающимся в полимерных волокнах под влиянием облучения, и позволяет провести количественную оценку интенсивности протекания таких процессов в зависимости от условия облучения. Однако основные характеристики структуры облученных волокон (размеры кристаллитов и аморфных областей, большой период) авторы определили для больших доз радиации (50–1800 Мрад).

Данная работа посвящена исследованиям методами рентгеновской дифракции в больших и малых углах рассеяния действия малых доз γ -лучей (до 50,0 Мрад) на структуру полиамидных волокон.

Цель работы заключалась в том, чтобы выявить основные изменения в надмолекулярной организации облученных полиамидных волокон и установить возможности направленного изменения свойств этих волокон, одновременно достигая их стерильности.

Экспериментальная часть

Объектами исследований служили капроновые хирургические нити (200 текс) из волокон пятилучевого профиля. Облучение образцов проводили γ -лучами Со-60 на воздухе. Дозу меняли от 1,5 до 50,0 Мрад, мощность дозы составляла 0,82 Мрад/час.

Исходное волокно и волокно, подвергнутое облучению различными дозами, исследовали рентгенодифракционным методом в больших и малых углах. Кроме того, производили определения физико-механических характеристик.

Рентгенографические исследования в больших углах проводили фотометром и на дифрактометре УРС-50ИМ. Препарат для рентгеновских исследований готовили параллельной намоткой элементарных волокон на рамку, толщину образцов подбирали близкой к 1,4 мкм.

Для оценки ориентации кристаллитов осуществляли запись кривых азимутального распределения интенсивности для двух основных интерференций поликапропамида: (200) и (002) (202). Расчет среднего угла разориентации ϕ производили по формуле Урбанчика [10].

Малоугловые исследования проводили фотометром и в щелевой камере со спиритуляционной регистрацией рассеянного излучения. При фотографическом методе применяли точечную коллимацию первичного пучка (две диафрагмы диаметром по 100 мкм, расстояние образец — пленка составляло 120 мм). В спиритуляционной методике коллимацию пучка осуществляли по Кратки. Во всех случаях использовали излучение $CuK\alpha$ с Ni-фильтром.

Кривые распределения интенсивности в малых углах записывали вдоль направления меридиана малоугловой рентгенограммы. Запись кривых автоматическая, при записи фона образец ставили перед аналитической щелью камеры.

Обработку малоугловых дифрактограмм осуществляли по методу Цванкина [11]. Оценивали также интенсивность рефлекса в максимуме, для чего производили измерение поглощения в образцах и измеренные интенсивности нормировали по методу, описанному в [12]. Динамометрические испытания проводили на приборе «Инстрон» при стандартных условиях.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1, а видно, что прочность σ и удлинение ε облученных волокон монотонно спадают с дозой. При сравнительно больших дозах (50,0 Мрад) наблюдается почти полная потеря прочностных свойств волокна.

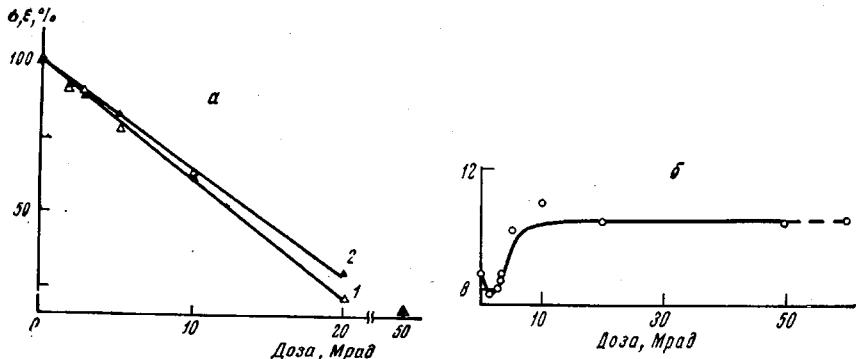


Рис. 1. Зависимость прочности σ (1), разрывного удлинения ε (2) (а) и ϕ (б) от дозы облучения. σ и ε выражены в % от их первоначальных значений

Характеристика ориентации кристаллитов (ϕ) изменяется с дозой облучения по кривой с ярко выраженным минимумом в области малых доз (рис. 1, б).

Некоторое снижение ϕ (дополнительная ориентация кристаллитов) при малых дозах (до 2,5–3,0 Мрад), как будет показано ниже, может указывать на процесс сшивания, протекающий при облучении. Затем наблюдается рост ϕ (разориентация) до 10,0 Мрад и область насыщения вплоть до 50,0 Мрад.

Высокая ориентация кристаллитов для образца, имеющего практическую нулевую прочность, свидетельствует о том, что основные процессы, связанные с воздействием облучения (деструкция, сшивание и пр.), протекают в межкристаллитных аморфных областях. Надежное подтверждение этому дает метод малоуглового рассеяния, поставляющий прямую информацию о структуре межкристаллитных прослоек.

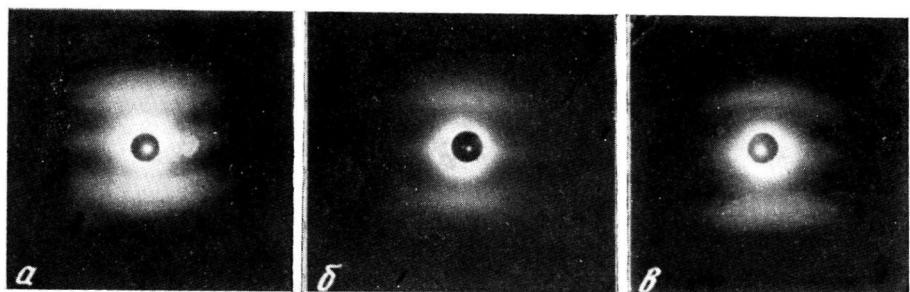


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы необлученного (а) и облученных волокон дозами 10 (б) и 50 $Mrad$ (в)

Рассеяние под малыми углами для этих образцов характеризуется наличием дискретных максимумов (больших периодов). «Большепериодная» структура сохраняется вплоть до самой высокой дозы облучения (рис. 2). Хотя качественная картина не изменяется с дозой, однако такие количественные характеристики рассеяния, как положение, интенсивность I и ширина малоуглового рефлекса претерпевают определенные изменения.

Как видно из рис. 3, положение дифракционного максимума смещается в сторону больших углов рассеяния с увеличением дозы. Интенсивность в максимуме возрастает при небольших дозах (до 3,5 Мрад), а затем снижается при повышении дозы.

Величину большого периода d вычисляли по известному соотношению $d = \lambda / \varphi_{\max}$, где λ — длина волны излучения, равная 1,54 Å, φ_{\max} — угловое положение максимума малоуглового рефлекса, рад.

Как видно из рис. 4, величина большого периода уменьшается с ростом дозы, причем основное сокращение периода наблюдается при малых дозах (до 3,5 Мрад), затем в области «средних» доз (которую мы определили интервалом 3,5–20,0 Мрад) падение d незначительно, и только при дозе 50,0 Мрад сокращение периода вновь становится существенным. Еще более наглядно просматриваются структурные превращения на зависимости от дозы величин a (продольный размер кристаллита) и l (ди-

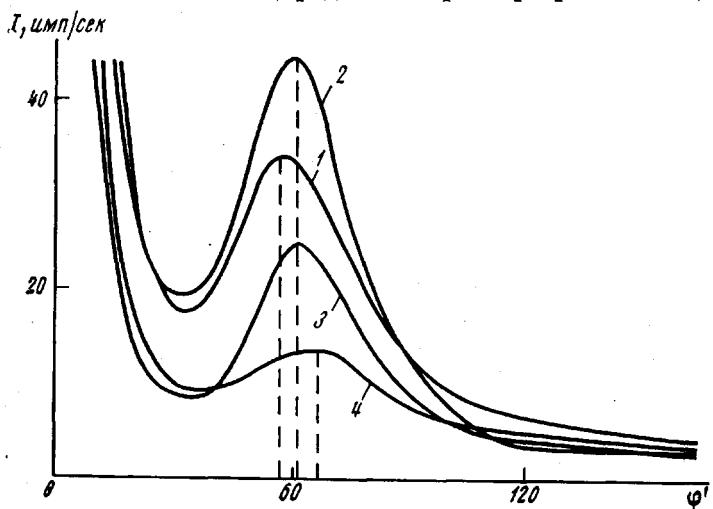


Рис. 3. Малоугловые дифрактограммы исходного (1) и облученных волокон дозами 3,5 (2); 10 (3) и 50 Мрад (4)

на аморфного промежутка в периоде). Из рис. 5 видно решающее влияние излучения на аморфную область, так как величина a очень мало изменяется с дозой.

На рис. 5 также естественно выделяются три области доз: малые (до 3,5 Мрад), где сокращение аморфной прослойки наиболее существенно; средние, с плавным ходом и почти неизменными значениями a, l ; большие (20,0–50,0 Мрад и выше), где резко сокращаются все линейные характеристики.

Приведенный экспериментальный материал позволяет сделать некоторые заключения относительно изменений большепериодной структуры волокон под действием γ -облучения.

Прежде всего отметим, что даже при сравнительно больших дозах (50,0 Мрад) в волокне сохраняется большепериодная структура, что согласуется с данными работы [9], в которой отмечено сохранение больших периодов в полиамидном корде вплоть до доз 3000 Мрад.

Можно констатировать, что надмолекулярная организация в ориентированных полиамидах вполне устойчива к действию ионизирующего из-

лучения. Процессы спивки и деструкции (молекулярные процессы) приводят лишь к изменениям некоторых параметров этой надмолекулярной организации, не изменяя ее по существу.

Как и следовало ожидать, эти изменения затрагивают, главным образом, аморфные прослойки. Так, сокращение больших периодов при малых дозах (до 3,5 Mrad) происходит почти целиком за счет аморфного фрагмента. Причем, если сокращение большого периода в этой области $\Delta d/d_0 = 5,5\%$, то сокращение аморфной прослойки оказывается намного большим $\Delta l/l_0 = 14,7\%$.

Механизм сокращения аморфной части периода связан с деструкцией напряженных проходных цепей, которые разрыхляясь, образуют свобод-

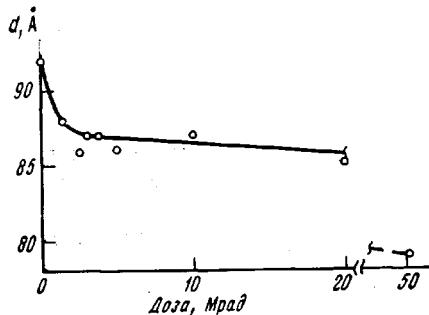


Рис. 4

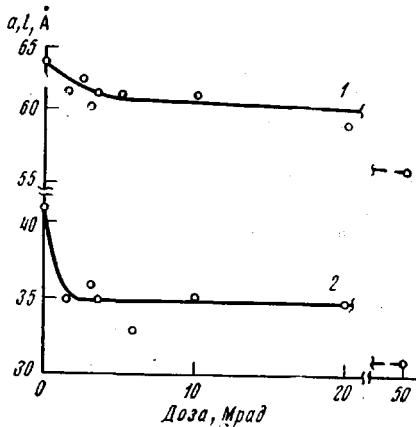


Рис. 5

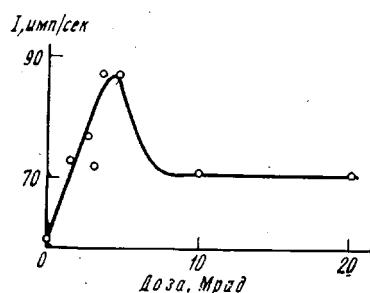


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость большого периода d от дозы облучения

Рис. 5. Зависимость длины кристаллита a (1) и длины аморфного промежутка l (2) от дозы облучения

Рис. 6. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния, как интенсивность большепериодного рефлекса, от дозы облучения

ные радикалы. Рекомбинация этих радикалов происходит значительно реже (с меньшей скоростью), чем их накопление. Таким образом, такой процесс должен приводить к необратимому изменению длины аморфного промежутка за счет сближения соседних кристаллитов и в принципе к обеднению аморфной прослойки рассеивающим материалом. Разумеется, реальный процесс намного сложнее, так как одновременно могут протекать процессы образования поперечных спивок, укрепляющих и уплотняющих аморфную прослойку. Конкуренция этих двух процессов должна приводить к появлению экстремальных зависимостей от дозы такой характеристики малоуглового рассеяния, как интенсивность большепериодного рефлекса. Действительно, из рис. 6 видно, что интенсивность проходит через максимум при дозах 2,5–3,5 Mrad.

Падение интенсивности после максимума свидетельствует о преобладании процесса спивания в области доз 3,5–10,0 Mrad, а затем наступает область равновесия процессов спивания и деструкций, и интенсивность в широком диапазоне сохраняется практически постоянной. Важно отметить, что величина интенсивности рефлекса на этом участке выше, чем у исходного образца. Это значит, что при начальных дозах облучения происходит необратимая деструкция части проходных цепей, о которых го-

ворилось выше. Аналогичным образом можно объяснить и существование насыщения на зависимости l от дозы облучения.

В области доз от 20,0 до 50,0 $Mрад$ уже заметно преобладают процессы деструкции, причем в эти процессы оказываются вовлечеными и кристаллиты. Для образцов, подвергнутых облучению дозой 50,0 $Mрад$, характерным является почти нулевое значение прочности, резко падает величина большого периода ($d=79 \text{ \AA}$), длины кристаллита и аморфного промежутка, также существенно ниже и интенсивность малоуглового рефлекса. Расчет относительных сокращений аморфного и кристаллического фрагментов в периоде показывает, что и при таких дозах наиболее уязвимой остается аморфная область, она сокращается на 25%, в то время как кристаллит — всего на 11% при общем сокращении периода на 16,4%. Доля аморфного сокращения в общем сокращении большого периода при этой дозе составляет 60%.

Представляет интерес явление дополнительной ориентации кристаллитов при малых дозах облучения (до 3,0 $Mрад$). Причиной дополнительной ориентации кристаллитов может являться образование небольшого числа спивок между кристаллитами в начальной стадии облучения. В дальнейшем интенсификация процессов спшивания и деструкции в аморфных областях начинает оказывать влияние на кристаллические области, выражющееся, в том числе, в частичной дезориентации кристаллитов. Насколько нам известно, явление дополнительной ориентации наблюдалось впервые.

Таким образом, можно утверждать, что наиболее интенсивное изменение в структуре, которое может приводить к заметному влиянию на процессы гидролиза, происходит при малых (до 3,5 $Mрад$) и при достаточно больших дозах (в области 20,0–50,0 $Mрад$). Так называемые средние дозы оказывают консервативное влияние на структурные изменения в волокне. Именно поэтому область малых доз может представлять интерес для направленного изменения некоторых практически важных свойств волокон, например, рассасываемости в живом организме, так как, помимо всего прочего, при этих дозах еще сохраняется высокая прочность волокна (рис. 1).

Центральный научно-исследовательский
институт хлопчатобумажной
промышленности

Поступила в редакцию
23 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Клейн, Л. Х. Осипова, М. П. Тихомолова, А. Н. Филиппов, Действие ядерных излучений и радиационная прививка на волокнах, «Легкая индустрия», 1968.
- Х. Акимбеков, С. Н. Каримов, Б. Н. Нарзуллаев, А. А. Ястребинский, Механика полимеров, 1970, № 1, 173.
- В. Г. Юрьевич, В. П. Карпов, Б. И. Зверев, Я. Б. Александрова, Химич. волокна, 1972, № 4, 20.
- Н. А. Словохотова, Докл. АН СССР, 127, 831, 1959.
- А. В. Ермолина, Л. А. Игонин, Л. А. Носова, И. И. Фарберова, К. Н. Власова, Докл. АН СССР, 138, 614, 1961.
- Л. Г. Токарева, Т. Д. Братченко, Н. В. Михайлов, В. Л. Карпов, В. Т. Юрьевич, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 345.
- Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, Т. Д. Братченко, В. Л. Карпов, Ю. М. Малинекий, Труды второго Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 589.
- У. А. Арифов, Г. А. Клейн, С. З. Пашинский, Докл. АН УзбССР, 1, 25, 1962.
- Г. М. Плавник, В. М. Горяев, В. И. Спицын, Г. Г. Рябчикова, В. А. Берестнев, Докл. АН СССР, 202, 878, 1972.
- Е. Калиновский, Г. Урбанчик, Химические волокна, «Легкая индустрия», 1966.
- Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 1964.
- М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.