

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
Том (A) XVI  
1974

№ 12

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ  $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНУЮ  
УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА

Г. Д. Короденко, С. Н. Каримов, А. Султанов

Методом ИК-спектроскопии показано, что в процессе  $\gamma$ -облучения ПЭ в присутствии кислорода образуется неравновесная надмолекулярная структура, которая совершенствуется при последующих прогреваниях.

Ранее было показано [1], что при облучении полиэтилена (ПЭ) низкой плотности  $\gamma$ -лучами в присутствии ограниченного количества кислорода воздуха в нем в результате радиационно-химических процессов деструкции и спшивания происходит сложная перестройка молекулярной и надмолекулярной структур, изменяющая свойства этого материала. Облучение ПЭ  $\gamma$ -лучами в вакууме приводит к образованию пространственной сетки, росту количества двойных связей и уменьшению степени кристалличности [2–4]. При облучении ПЭ на воздухе кислород, диффундируя преимущественно в аморфные области, взаимодействует со свободными радикалами, что приводит к образованию различных кислородсодержащих групп, которые при дальнейшем облучении разрушаются с разрывом макромолекул [5]. Разорванные концы молекул благодаря их повышенной подвижности могут, ориентируясь друг относительно друга, образовывать малоупорядоченные кристаллические области, обладающие небольшими размерами и температурами плавления [6]. Таким образом, в процессе облучения ПЭ в присутствии кислорода наблюдаются два конкурирующих процесса: уменьшение кристалличности из-за спшивания макромолекул и ее рост в результате деструкции макромолекул. Эти процессы приводят к появлению значительного количества разных дефектов и термодинамически неравновесных структур, которые при повышении температуры будут перестраиваться, изменения степень упорядоченности и те свойства, которые связаны с ней.

Цель данной работы — исследование структурных изменений, происходящих в облученном ПЭ во время его нагревания до температуры плавления.

Для исследования использовали промышленные образцы ПЭ высокого давления толщиной 150–300  $\mu\text{m}$  со степенью кристалличности 45%, определенной рентгеновским методом. Толщину образцов измеряли с точностью  $\pm 0,2 \mu\text{m}$ . Для стабилизации структуры полимера образцы перед облучением отжигали в вакууме в течение 24 час. при 100°. Приготовленные образцы облучали на воздухе  $\gamma$ -лучами от источника  $\text{Co}^{60}$  дозами от 0 до  $2 \cdot 10^8 \text{ r}$  при интенсивности излучения в месте расположения образцов  $340 \text{ r/sec}$ . Температура образцов во время облучения не превышала 35°. В качестве метода исследования структурных изменений, происходящих в облученных образцах во время их нагревания, использовали ИК-спектроскопию, позволяющую благодаря наличию в ИК-спектре ПЭ «кристаллических» и «аморфных» полос поглощения следить за изменениями степени кристалличности после облучения и в процессе их последующего нагревания. Для регистрации ИК-спектра образцы помещали в специальную термостатированную кювету, температуру которой поддерживали постоянной во время записи спектра с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Для со-

хранения постоянной толщины образцов во время нагревания их помещали в кювету между пластиинками КВг, расстояние между которыми задавали металлической прокладкой. ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре UR-20 в области 1100–1400  $\text{см}^{-1}$  с призмой NaCl при скорости сканирования 25  $\text{см}^{-1}/\text{мин}$  и щелевой программе 3,8. Воспроизводимость результатов записи составляла 0,2%. Для исследования влияния облучения на изменение объема при нагревании использовали объемный дилатометр. Ошибка в определении объема составляла  $(2-5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ . Запись ИК-спектров и измерение объема проводили при ступенчатом повышении температуры через каждые 5°. Колебания температуры во время измерения объема не превышали 0,2°.

В исследуемых спектральных областях лежат полосы поглощения, относящиеся к деформационным колебаниям различных поворотных изомеров ПЭ. Интенсивность полос поглощения в области 1250–1400  $\text{см}^{-1}$  уменьшается с уменьшением степени кристалличности полимера, а также с уменьшением числа изгибов молекул на границах кристаллитов [7, 8]. Полоса при 1368  $\text{см}^{-1}$  относится к симметричным деформационным колебаниям  $GTG$ - или  $GTG'$ -конформаций. С движением этих групп связана и полоса 1305  $\text{см}^{-1}$ , но она относится к антисимметричным колебаниям. Показано [9], что интенсивность этой полосы пропорциональна содержанию аморфной фазы в ПЭ, а ее температурная зависимость отражает содержание аморфной компоненты в полимере в процессе нагревания.

Для измерения степени кристалличности в процессе нагревания облученного ПЭ мы использовали метод, разработанный в работе [9].

Из рис. 1 видно, что при нагревании необлученного образца интенсивность полосы при 1305  $\text{см}^{-1}$  плавно увеличивается и при температуре, близкой к температуре плавления  $T_{\text{пп}}$ , быстро возрастает, а затем при  $T > T_{\text{пп}}$  остается неизменной. Однако облученные образцы при нагревании ведут себя иначе: на кривой зависимости  $D_{1305}$  появляется ряд максимумов и минимумов, положение и величина которых зависят от дозы облучения. При охлаждении образца и его повторном нагревании амплитуда этих колебаний уменьшается и при достаточном числе нагревов они исчезают. Эти изменения интенсивности полосы при 1305  $\text{см}^{-1}$  не связаны с изменением толщины образца во время прогрева, которую контролировали по другим полосам, чувствительным к изменению структуры полимеров.

Минимум на кривой в области 50°, очевидно, связан с совершенствованием существующих кристаллов без их заметной перестройки. При нагревании до более высоких температур мелкие, плохо сформированные кристаллиты плавятся; однако молекулы, входившие в их состав, в силу кинетических затруднений при данной температуре не подстраиваются к существующим более крупным кристаллическим областям, которые являются устойчивыми при данной температуре.

При дальнейшем повышении температуры происходит рекристаллизация более крупных кристаллических образований, в которую вовлекается и часть молекул кристаллитов, распавшихся при более низких температурах. С ростом температуры цикл повторяется, и мы наблюдаем следующий минимум. Результаты наших исследований согласуются с данными работ [10–12], в которых показано, что при отжиге закристаллизованных образцов кристалличность растет не монотонно — она сначала падает, затем увеличивается, достигая самого высокого значения через некоторое время. Эти изменения связаны с плавлением более мелких и менее совершенных кристаллитов, после чего происходит рост больших и более устойчивых кристаллов [11].

Джексон и Манделькерн [13], исследуя калориметрическим методом плавление ПЭ высокой плотности, обнаружили на кривой плавления многочисленные пики, наличие которых они объясняют набором кристаллитов различного размера и зависимостью их термодинамических свойств от размеров. В работе [14] наблюдалось скачкообразное изменение теплопемкости облученного ПЭ в области 50–100°.

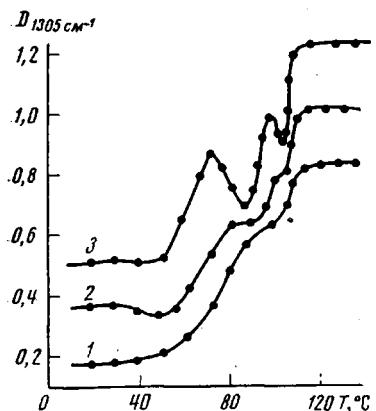


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость оптической плотности полосы поглощения при  $1305 \text{ см}^{-1}$  для необлученного образца (1) и образцов, облученных дозами  $10^6$  (2) и  $10^8 \text{ р}$  (3) (кривые 2 и 3 сдвинуты по оси D)

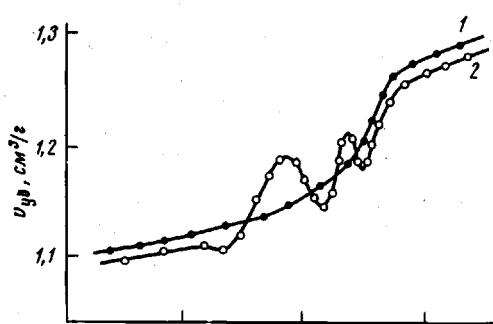


Рис. 2

Рис. 2. Дилатометрические кривые необлученного образца ПЭ (1) и облученного дозой  $10^8 \text{ р}$  (2)

Эти данные показывают, что плавление кристаллического полимера представляет собой сложный процесс, включающий в себя как плавление мелких, слабо упорядоченных кристаллитов, так и рекристаллизацию полимера при температуре плавления, приводящую к образованию более крупных кристаллитов с более высокими температурами плавления. Для того чтобы подтвердить высказанное предположение о том, что максимумы зависимости  $D_{1305}$  от температуры на кривой облученного ПЭ связаны с плавлением небольших по размерам и слабо упорядоченных кристаллитов и вовлечением их молекул в более крупные кристаллиты, устойчивые при повышенной температуре, мы проводили измерение температурной зависимости удельного объема облученного ПЭ. Как видно из рис. 2, объем полимера при нагревании плавно увеличивается, но в области  $50-120^\circ$  для облученных образцов на дилатометрической кривой наблюдается ряд максимумов. Такое изменение объема облученного полимера при нагревании показывает, что молекулы полимера, входившие в малоупорядоченные кристаллиты, после их плавления способны образовывать более крупные и совершенные кристаллические образования, устойчивые при повышенной температуре. Действительно, если бы молекулы или их фрагменты, образующие мелкие или малоупорядоченные кристаллы, не входили в кристаллиты, вновь образующиеся при рекристаллизации, то при отжиге образца на дилатометрической кривой наблюдалось бы увеличение объема за счет плавления малоупорядоченных областей и после их исчезновения объем образца оставался бы постоянным. Это было бы доказательством того, что при данной температуре рекристаллизация происходит только в тех областях, которые являются устойчивыми при данной температуре. Уменьшение объема полимера при дальнейших этапах нагрева указывает на то, что в кристаллизацию вовлекается и часть молекул, входивших в мелкие или малоупорядоченные кристаллические области. Поэтому мы считаем, что наблюдавшиеся максимумы кристалличности на кривой плавления облученных образцов объясняются совершенствованием и перестройкой в процессе нагревания кристаллической структуры ПЭ, которая подвергалась при облучении значительным нарушениям.

Таджикский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
17 XI 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Короденко, Б. Н. Нарзуллаев, С. Н. Каримов, Докл. АН ТаджССР, 14, 17, 1971.
2. Н. А. Бах, В. Д. Битюков, А. В. Ванников, А. Д. Гришин, Докл. АН СССР, 144, 158, 1962; Н. А. Словохогова, В. Л. Карпов, Сборник работ по радиационной химии, «Наука», 1965, стр. 206, 209.
3. А. Г. Сирота, А. Л. Гольденберг, П. А. Ильченко, Е. П. Рябков, Пласт. массы, 1966, № 8, 59.
4. S. Igarashi, I. Mita, H. Kambe, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1455, 1964.
5. Г. Д. Короденко, А. В. Захарчук, А. Султанов, Изв. АН ТаджССР, 1972, № 1, 43.
6. G. W. Bunn, Nature, 161, 929, 1948.
7. R. S. Snyder, J. Chem. Phys., 47, 1316, 1967.
8. R. G. Brown, J. Appl. Phys., 34, 2382, 1963.
9. В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, Докл. АН СССР, 95, 109, 1954.
10. L. Mandelkern, A. L. Allon, J. Polymer Sci., B4, 447, 1966.
11. P. Spegt, A. Skoulios, Compt. rend., C262, 722, 1966.
12. L. Mandelkern, Chem. Revs, 56, 903, 1956.
13. J. E. Jacson, Polymer Preprints, 9, 700, 1968.
14. П. В. Савина, Б. А. Брискман, В. Д. Бондарев, Высокомолек. соед., А14, 1180, 1972.