

УДК 541.64:539:537.531

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИФТОРЭТИЛЕНАХ ПРИ γ -ОБЛУЧЕНИИ**

E. L. Гальперин

Методами рентгеновской дифракции в больших и малых углах изучены структурные превращения в полиэтилене, поливинилфториде, полиглицилорэтилене и сополимерах винилиденфторида с тетрафторэтиленом и тетрафторэтилена с этиленом при облучении их γ -Co⁶⁰ дозами 100–1500 Мрад. Показано, что радиационная стойкость кристаллической и надмолекулярной структур уменьшается с увеличением содержания в полимере атомов фтора. Во всех исследованных полимерах (кроме поливинилфторида) обнаружен фазовый переход при облучении, связанный с увеличением дефектности цепей и приводящий к повышению симметрии элементарной ячейки. Показано, что различие в поведении блочных образцов и порошков водородсодержащих полифторэтиленов при облучении уменьшается с увеличением содержания в полимере атомов фтора. Наряду с наличием определенных закономерностей изменения структуры полифторэтиленов при облучении для поливинилфторида обнаружены некоторые особенности, которым дано объяснение.

Структурные изменения, происходящие в кристаллизующихся полимерах под действием ионизирующих излучений, до настоящего времени слабо изучены, хотя они могут оказывать существенное влияние на физико-механические свойства полимеров. Выполненные в этом направлении работы в основном посвящены исследованию полиэтилена (ПЭ) и результаты их не всегда однозначны [1–11]. Имеются также отдельные сведения о влиянии ионизирующих излучений на кристаллическую и надмолекулярную структуру полiamидов [12–14]. Из фторполимеров структурные превращения частично изучены для политетрафторэтилена [15–17], для которого обнаружено значительное увеличение степени кристалличности под воздействием γ -излучения, а также для политрифторметилена [18]. Оба эти полимера полностью галоидированы и радиационная стойкость их значительно ниже, чем ПЭ [2] и полифторэтиленов, содержащих водород [19]. Из последних нами были исследованы образцы поливинилиденфторида (ПВФ_2), подвергнутые действию γ -излучения на воздухе [20–22]. Показано, что при облучении образцов ПВФ_2 в виде блоков (неориентированных и ориентированных) существенно изменяются как кристаллическая и надмолекулярная структуры, так и механические свойства полимера, причем изменения эти в значительной мере зависят от исходной кристаллической структуры и состояния аморфных областей в полимере. Обнаружено также существенное различие в поведении блочных образцов и порошков ПВФ_2 при действии на них γ -излучения [20, 21].

Цель настоящей работы – изучение структурных изменений в других водородсодержащих полифторэтиленах, подвергнутых действию γ -излучения. Представляло интерес сравнить эти данные с полученными при изучении структуры облученных ПЭ и ПВФ_2 , а также выяснить, насколько упомянутое выше различие в поведении блочных образцов и порошков ПВФ_2 при облучении характерно и для других полимеров.

Экспериментальная часть

В работе исследовали поливинилфторид (ПВФ), политрифторметилен (ПТРФЭ) и сополимеры винилиденфторида с тетрафлорометиленом (П(ВФ₂-ТФЭ)) и ТФЭ с этиленом (П(ТФЭ-Э)) в виде порошка и блоков, полученных методом горячего прессования под давлением 100 атм и при 220, 240, 190 и 310° соответственно. Порошки также предварительно спрессовывали на холоду под давлением 100 атм в таблетки. Анализ рентгенограмм показал, что структура порошка при этом не изменяется и при облучении такие таблетки ведут себя в основном так же, как и порошки.

С целью сравнения, одновременно подвергали также облучению блочные образцы и порошки линейного ПЭ низкого давления (ПЭНД).

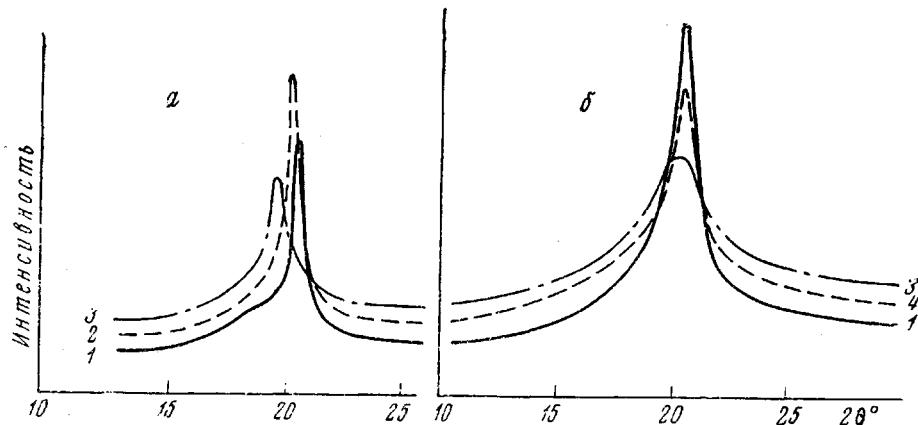


Рис. 1. Дифрактограммы блочных образцов (а) и порошков (б) ПВФ, облученных дозами: 0 (1), 100 (2), 1500 (3) и 1100 Мрад (4)

Условия облучения, аппаратура и методики рентгеновского исследования в больших и малых углах, а также методики определения температуры плавления кристаллитов рентгеновским методом и плотности блочных образцов описаны в [20–22].

ПВФ. Отличительной особенностью дифрактограмм, представленных на рис. 1, является появление «хвостов» у кристаллического рефлекса (110) (200) при больших дозах вместо увеличения интенсивности аморфного гало, как это наблюдается для облученного ПВФ₂ [20, 21] и рассматриваемых ниже ПЭНД, ПТРФЭ и П(ВФ₂-ТФЭ). Несмотря на заметное различие ($\Delta 2\theta \approx 40'$) в положении рефлекса на дифрактограммах блочного образца (рис. 1, а) и порошка (рис. 1, б), облученных дозами более 1000 Мрад, в обоих случаях он почти симметричен относительно хвостов. Среднее расстояние между цепями (период *b*) в кристаллатах порошка, которое на 0,04 Å больше, чем в блочном образце, не изменяется вплоть до дозы 1100 Мрад, тогда как в блочных образцах период *b* закономерно растет (рис. 2). В то же время плотность этих образцов *ρ* и поперечные размеры кристаллитов *L*, вычисленные из размытия рефлекса (110) (200), начинают уменьшаться лишь после облучения образцов дозами более 360 Мрад. Наблюдается даже некоторая тенденция увеличения плотности, и лишь образцы, облученные большими дозами, имеют *ρ*, приблизительно на 3% меньшую, чем необлученные образцы. Из рис. 3 видно, что *T_{пл}* порошка уменьшается быстрее, чем блочных образцов. Порошок ПВФ, облученный дозой 100 Мрад, уже не кристаллизуется из расплава. На его дифрактограмме видно лишь аморфное гало с максимумом при угле $2\theta = 19,6 \pm 0,1^\circ$. Блочные же образцы, даже облученные дозой 1100 Мрад, сохраняют еще заметную кристалличность после охлаждения расплава. Однако, дифрактограмма такого образца уже отличается от дифрактограммы исходного облученного образца ПВФ (рис. 4). Появляется заметное аморфное гало с максимумом приблизительно при том же угле 2θ , что и на дифрактограмме необлученного образца, интенсивность которого тем выше, чем больше доза поглощенного излучения.

Получить количественные характеристики интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) блочными образцами ПВФ оказалось невозможно, поскольку малоугловой дискретный рефлекс не был изотропным. Можно отметить лишь, что после облучения дозой 100 Мрад четкость малоуглового рефлекса несколько снижается, а после дозы 1100 Мрад он уже слабо различим на рентгенограмме. При этом вид и положение рефлекса в пределах точности эксперимента не изменяются.

ПТРФЭ. Характер изменения рентгеновской дифракционной картины при облучении образцов ПТРФЭ показан на рис. 5; зависимость плотности блочных образцов от поглощенной дозы — на рис. 6.

Интересно отметить, что в отличие от других полифторэтиленов этот полимер при кристаллизации из расплава легко получается почти полностью кристаллическим. Об этом свидетельствует отсутствие аморфного гало на дифрактограмме 1 рис. 5, а и плотность образца ($2,00 \text{ g/cm}^3$), близкая к плотности самих кристаллитов ($2,01 - 2,02 \text{ g/cm}^3$) [23]. Высокая кристалличность ($>85\%$) сохраняется в ПТРФЭ и после облучения его дозой 100 Mrad . Незначительное уменьшение плотности образца можно объяснить увеличением периода гексагональной ячейки a с $5,58^\circ$ до $5,62 \text{ \AA}$. Уменьшение полуширины рефлекса на дифрактограмме 2 рис. 5 скорее всего обусловлено изменением симметрии кристаллической решетки ПТРФЭ при облучении (переход от псевдогексагональной к гексагональной). В интервале доз $100 - 360 \text{ Mrad}$ происходит полная аморфизация блочных образцов ПТРФЭ. Это подтверждают также результаты измерения плотности этих образцов (рис. 6).

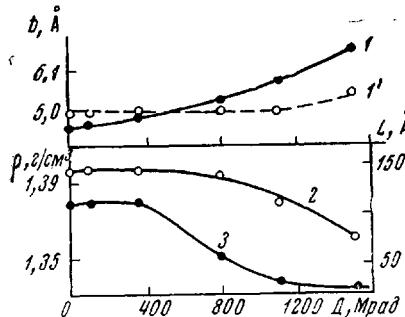


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость среднего расстояния между цепями (1), средних поперечных размеров кристаллитов (2) и плотности ПВФ (3) от дозы облучения для блочных образцов (1-3) и порошков (1')

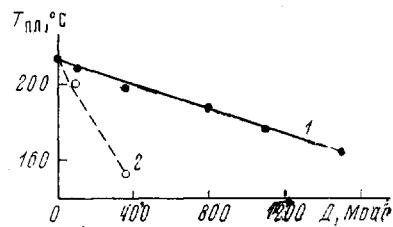


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $T_{\text{пл}}$ кристаллитов ПВФ от дозы облучения для блочных образцов (1) и порошков (2)

Рис. 4. Дифрактограммы блочного образца ПВФ, облученного дозой 1100 Mrad , полученные при 20° (1), 155° (2) и при 20° после охлаждения со 180° (3)

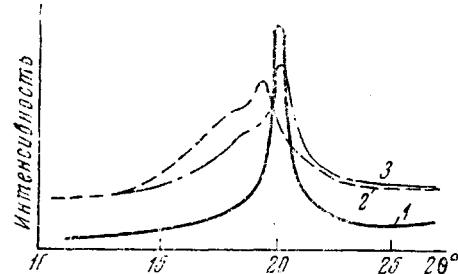


Рис. 4

По рентгеновским данным кристалличность исходного порошка ПТРФЭ ниже, чем блочного образца ($70 - 80\%$). Полуширина основного рефлекса ($\beta = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$) значительно больше, чем для блочного образца и при облучении уменьшается незначительно. Несмотря на более низкую кристалличность и меньшие размеры кристаллитов (а возможно, и большую дефектность их), разрушение кристаллитов в порошке ПТРФЭ при облучении происходит при больших дозах, чем в блочных образцах. Даже после облучения порошка дозой 800 Mrad еще сохраняется некоторая кристалличность (рис. 5, б). В отличие от блочных образцов период кристаллической решетки a в порошке ($5,60 \text{ \AA}$) при облучении практически не увеличивается вплоть до его аморфизации. Положение максимума аморфного гало ($17,6 \pm 0,1^\circ$) и форма гало на дифрактограммах облученных блочных образцов и порошков в пределах точности эксперимента совпадают между собой. $T_{\text{пл}}$ блочного образца, облученного дозой 100 Mrad ($\sim 182^\circ$), на 13° ниже, чем необлученного, тогда как порошок, облученный той же дозой, плавится при 170° . После плавления оба образца кристаллизуются, причем степень кристалличности их по рентгеновским данным сохраняется достаточно высокой ($\sim 70\%$).

По данным МУРР, в блочных образцах ПТРФЭ (исходном и облученных) отсутствует большой период. Возможно, это связано с указанной выше высокой кристалличностью образцов и незначительной разницей в плотности кристаллических и аморфных областей ($5 - 6\%$, исходя из приведенных выше данных о плотности кристаллитов и аморфизованных облучением образцов). Интенсивность же диффузного МУРР при облучении падает после 100 Mrad в два раза, как и в случае остальных, исследованных нами полимеров.

* В действительности основной рефлекс (100) с $d = 4,82 \text{ \AA}$ представляет собой наложение двух рефлексов с $d = 4,86$ и $4,78 \text{ \AA}$. Следовательно, кристаллическая решетка ПТРФЭ псевдогексагональная.

$\Pi(\text{ВФ}_2-\text{ТФЭ})$. Начиная от дозы 100 $Mrad$, на дифрактограммах облученных образцов наблюдается постепенное уменьшение интенсивности кристаллического рефлекса (200) и увеличение интенсивности аморфного гало. Блочные образцы полностью аморфизуются при облучении дозами в интервале 100–360 $Mrad$. Приблизительно в этом же интервале также наиболее существенно снижается плотность образцов (рис. 6). В порошке, облученном дозой 800 $Mrad$, еще сохраняется незначительная доля кристалличности. Положение максимума аморфного гало на дифрактограммах облученных образцов $\Pi(\text{ВФ}_2-\text{ТФЭ})=17,85\pm 0,1^\circ$. В отличие от рассмотр-

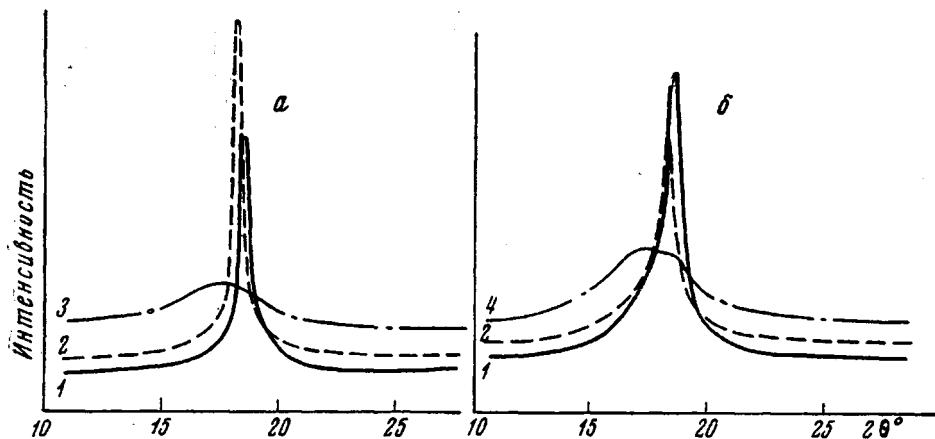


Рис. 5

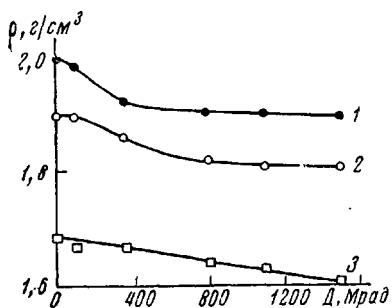


Рис. 6

Рис. 5. Дифрактограммы блочных образцов (а) и порошков (б) ПТРФЭ, облученных дозами 0 (1), 100 (2), 360 (3) и 800 $Mrad$ (4)

Рис. 6. Зависимость плотности блочных образцов ПТРФЭ (1), $\Pi(\text{ВФ}_2-\text{ТФЭ})$ (2) и $\Pi(\text{ТФЭ}-\text{Э})$ (3) от дозы облучения

ренных выше фторированных гомополимеров с увеличением дозы облучения период a ромбической элементарной ячейки $\Pi(\text{ВФ}_2-\text{ТФЭ})$ [24] несколько увеличивается как в блоках, так и в порошке (от 9,10 Å в исходных образцах до 9,20 Å после облучения порошка дозой 800 $Mrad$). Хотя кристаллы в порошке сополимера более устойчивы к воздействию γ -излучения, $T_{\text{пл}}$ их после облучения дозой 100 $Mrad$ ниже, чем блочных образцов (112 и 117° соответственно по сравнению с 145° для необлученного). После плавления эти образцы вновь кристаллизуются, причем степень кристалличности блочного образца приблизительно такая же, как и до плавления (50%), а порошка несколько ниже (33 и 48% соответственно). Все образцы, облученные дозой 360 $Mrad$, уже не кристаллизуются из расплава.

На кривой МУРР (рис. 7) необлученного блочного образца $\Pi(\text{ВФ}_2-\text{ТФЭ})$ имеется интенсивный дискретный рефлекс при угле $\phi \approx 10^\circ$, интенсивность которого после облучения образца дозой 100 $Mrad$ уменьшается в три-четыре раза. Одновременно значительно снижается и диффузное рассеяние. При дальнейшем облучении интенсивность рефлекса и диффузного рассеяния продолжает резко снижаться, так что при 360 $Mrad$ на кривой МУРР виден лишь небольшой выступ, который при больших дозах совсем исчезает. Величина большого периода (~ 430 Å), соответствующая среднему расстоянию между ламелями [25], при этом практически не меняется.

$\Pi(\text{ТФЭ}-\text{Э})$. В зависимости от условий термообработки $\Pi(\text{ТФЭ}-\text{Э})$ может кристаллизоваться в ромбической (α) или гексагональной (β) структуре. Форма α получается при кристаллизации из расплава и постепенно переходит в β -форму при нагревании сополимера ниже $T_{\text{пл}}$. Два рефлекса $2\theta=19,3$ и 21° на дифрактограмме необлученного образца $\Pi(\text{ТФЭ}-\text{Э})$ (рис. 8, а) соответствуют отражениям от плоскостей (110) и (200) ромбической элементарной ячейки с периодами: $a=8,46$ Å и

$b=5,45 \text{ \AA}$. При облучении дозой 100 $Mrad$ рентгеновская дифракционная картина сохраняется, но на дифрактограмме усиливается рефлекс (110) и ослабляется (200). После дозы 360 $Mrad$ рефлекс (200) исчезает и остается один рефлекс при угле $2\theta \approx 19,3^\circ$, соответствующий рефлексу (100) гексагональной элементарной ячейки с периодом $a=5,30 \text{ \AA}$. Постепенное усиление рефлекса (110) и ослабление (200), таким образом, связано с переходом части кристаллитов при облучении из α - в β -форму, причем переход этот в первую очередь происходит, по-видимому, в наиболее дефектных кристаллитах. Вплоть до дозы 1500 $Mrad$ рефлекс (100) β -формы практи-

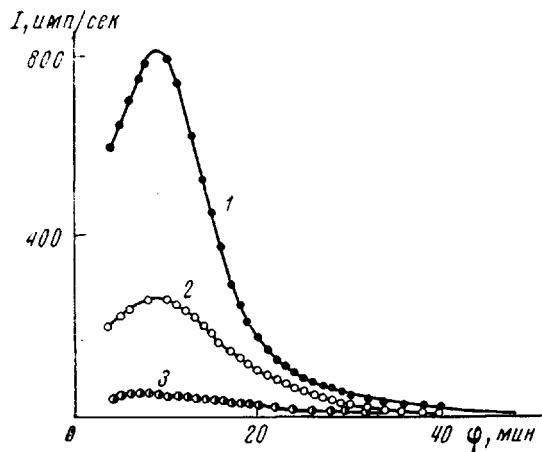


Рис. 7

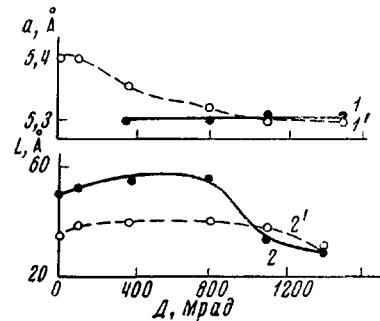


Рис. 9

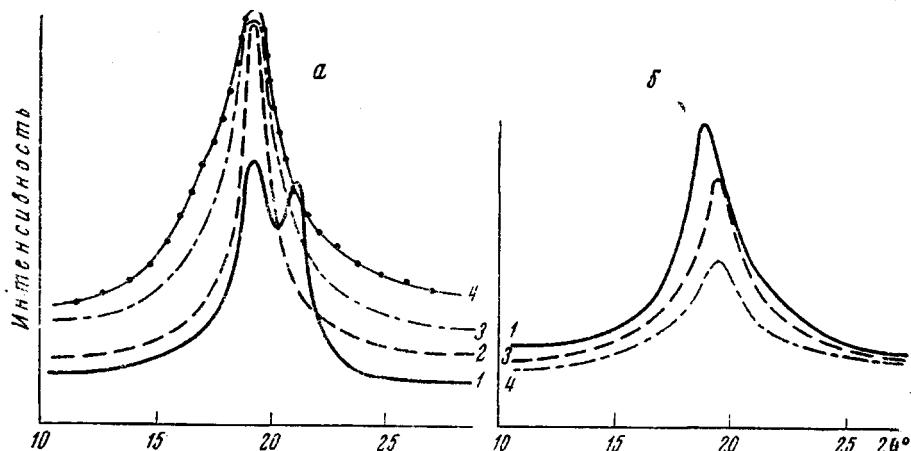


Рис. 8

Рис. 7. Кривые рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами блочными образцами П(ВФ₂ - ТФЭ), облученными дозами 0 (1), 100 (2) и 360 Мрад (3)

Рис. 8. Дифрактограммы блочных образцов (а) и порошков (б) П(ТФЭ - Э), облученных дозами 0 (1), 360 (2), 1100 (3) и 1500 Мрад (4)

Рис. 9. Зависимость средних расстояний между цепями (1, 1') и средних поперечных размеров кристаллитов (2, 2') П(ТФЭ - Э) от дозы облучения для блочных (1, 2) и порошкообразных образцов (1', 2')

тически не смешается и остается почти симметричным. При этой дозе полупирина его настолько увеличивается (\sim до $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$), что его с трудом уже можно считать кристаллическим.

Дифрактограмма исходного порошка П(ТФЭ - Э) (рис. 8, б) характеризуется очень размытым ($\beta \approx 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$) рефлексом с максимумом при угле $2\theta = 19^\circ$ и небольшим выступом в области $2\theta = 21-22^\circ$. Следовательно, уже в процессе сополимеризации образуются очень мелкие и дефектные кристаллиты, по-видимому, с гексагональной укладкой цепей. Среднее расстояние между цепями в таких кристаллитах ($a=5,40 \text{ \AA}$) даже больше, чем в блочном образце, облученном дозой 1100 $Mrad$.

($a=5,30 \text{ \AA}$). Слабый выступ при угле $2\theta=21-22^\circ$ свидетельствует о том, что незначительная часть кристаллитов в процессе сополимеризации принимает α -форму. При облучении дозой 100 $Mrad$ дифракционная картина почти не изменяется. Постепенно исчезает выступ, т. е. при облучении в результате возникновения новых дефектов решетки и в этих кристаллитах элементарная ячейка становится гексагональной. Рефлекс (100) β -формы при дозах более 100 $Mrad$ начинает смещаться в сторону больших углов 2θ , но остается симметричным даже при дозе 1500 $Mrad$. Из рис. 9 видно, что при облучении порошка вначале уменьшается период a и увеличиваются размеры кристаллитов. В блочных образцах период a β -формы практически не меняется вплоть до максимальной дозы облучения. Интересно, что после

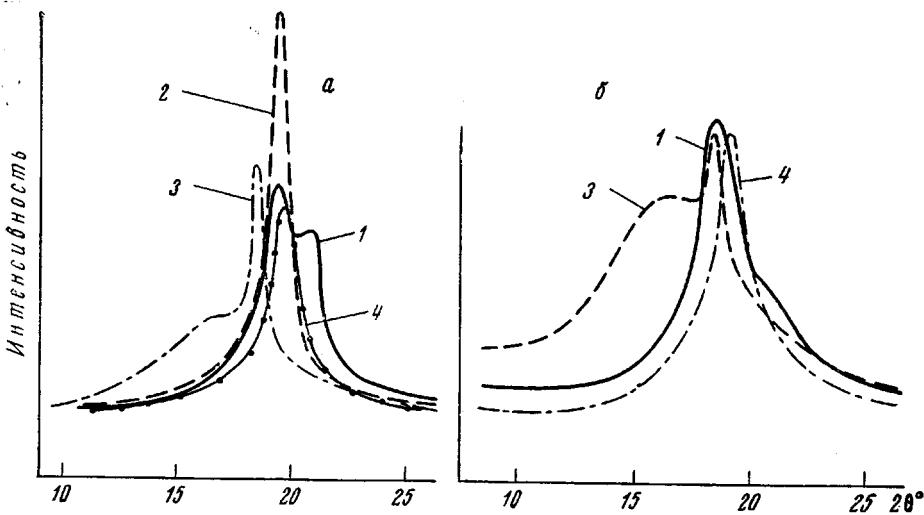


Рис. 10

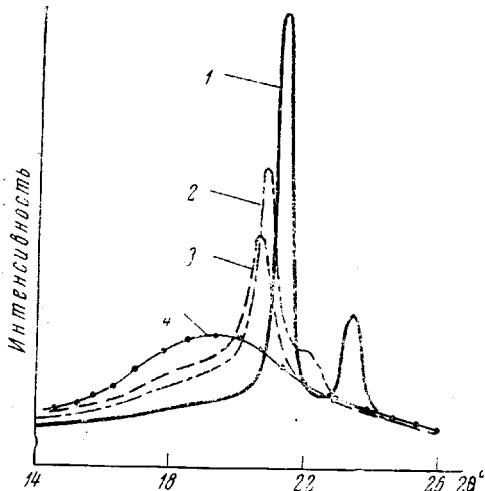


Рис. 11. Дифрактограммы блочного образца ПЭНД, облученного дозой 1500 $Mrad$, полученные при 20 (1), 100 (2), 110 (3) и 124° (4)

Рис. 10. Дифрактограммы блочного образца (а) и порошка П(ТФЭ - Э) (б), облученных дозой 100 $Mrad$, полученные при 20 (1), 100 (2), 260 (3) и при 20° после охлаждения расплава (4)

облучения блочных образцов и порошков дозами более 1000 $Mrad$ значения a и L в них становятся приблизительно одинаковыми. Выравнивание данных параметров структуры происходит и при нагревании необлученных образцов и облученных меньшими дозами (рис. 10) до температур, близких к $T_{\text{пп}}$. Однако размеры кристаллитов при этом не уменьшаются, а наоборот, обратимо увеличиваются. Факт обратимого изменения размеров кристаллитов при нагревании и охлаждении был обнаружен ранее в ПЭ и других кристаллизующихся полимерах [26] и свидетельствует о высокой подвижности аморфно-кристаллической структуры полимеров. После облучения блочного образца П(ТФЭ-Э) дозой 100 $Mrad$ $T_{\text{пп}}$ уменьшается на 8–10° (~280°), тогда как порошка – на 20°. После плавления оба образца в отличие от необлученного П(ТФЭ-Э) кристаллизуются уже в β -форме.

ПЭНД. Дифрактограмма блочного образца, облученного дозой 1500 $Mrad$, характеризуется некоторым увеличением аморфного гало и смещением рефлексов (110) и (200) в сторону меньших углов, что соответствует увеличению периодов элементарной ячейки: a с 7,40 до 7,59 Å и b с 4,96 до 5,00 Å. Характер изменения реентгеновской дифракционной картины порошка такой же, как и блочного образца; периоды ячейки порошка после облучения также совпадают (в пределах $\pm 0,02$ Å) с приведенными выше значениями для блока. В обоих случаях после облучения дозой 1100 $Mrad$ полуширина рефлексов (200) и (110) на 10–20% меньше, чем исходных образцов. При 1500 $Mrad$ наблюдается уже некоторое размытие рефлекса (200). Исходя из этих данных, можно заключить, что структурные изменения в блочных образцах и порошке ПЭНД, подвергнутых действию γ -излучения, одинаковы. Однако при нагреве эти образцы ведут себя по-разному. Так, блочный образец, облученный дозой 1500 $Mrad$, плавится при температуре на 5–7° ниже, чем $T_{пл}$ ($\sim 128^{\circ}$) необлученного ПЭНД, тогда как $T_{пл}$ порошка почти на 40° ниже. Оба образца кристаллизуются из расплава, но кристалличность их ниже, чем до плавления. Интересно отметить, что блочный образец при нагреве постепенно переходит из ромбической формы в гексагональную (рис. 11). Переход этот завершается приблизительно при 110°. После охлаждения образец снова принимает исходную ромбическую структуру. Аналогичный переход был обнаружен ранее в монокристаллах ПЭ, облученных электронами [10, 11], однако в поликристаллическом ПЭ, насколько нам известно, после облучения гексагональная модификация не была зафиксирована. При нагреве облученного порошка переход этот не обнаруживается, возможно, из-за того, что $T_{пл}$ порошка ниже температуры данного перехода.

Большой период (~ 250 Å) сохраняется в блочном образце, облученном дозой 1500 $Mrad$, однако интенсивность малоуглового рефлекса и диффузного рассеяния уменьшается в два-три раза.

Обсуждение результатов

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что различие в поведении блочных образцов и порошков при облучении, наблюдавшееся ранее для ПВФ₂ [20, 21], в общем имеет место и для других исследованных нами фторполимеров, но проявляется оно у разных полимеров неодинаково. Общим для всех исследованных полимеров (за исключением ПВФ₂) является более низкая $T_{пл}$ порошков по сравнению с $T_{пл}$ блоков, облученных той же дозой. Различие в поперечных размерах элементарных ячеек порошков и блоков, облученных одинаковыми дозами, усиливается в ряду: ПЭНД < П(ВФ₂–ТФЭ) < ПТРФЭ < ПВФ₂ < ПВФ. В то же время различие, наблюдавшееся в структуре необлученных блочного образца и порошка П(ТФЭ–Э), в процессе облучения постепенно сглаживается (рис. 9). Если не учитывать этот случай, то для фторполимеров различие в поведении блочных образцов и порошков при облучении увеличивается с увеличением содержания в полимере водорода. Следует отметить, что в тех случаях, когда в результате облучения удавалось аморфизовать полимер (ПТРФЭ, П(ВФ₂–ТФЭ), ПВФ₂), блочные образцы всегда аморфизовались при меньших дозах, чем порошки. Положение максимума аморфного гало при этом для всех изученных нами полимеров не зависит от состояния образцов и в пределах точности эксперимента при облучении не смещается. Одной из основных причин различного поведения блочных образцов и порошков исследованных фторполимеров при облучении, по-видимому, является усиление роли окислительной деструкции в порошке [1, 20], однако вряд ли этот фактор единственный и для выяснения данного вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Сравним теперь структурные изменения только в блочных образцах исследованных фторполимеров и ПЭНД при воздействии на них γ -излучения. Из полученных экспериментальных данных можно заключить, что имеется определенная связь дозы облучения, необходимой для разрушения кристаллической структуры ПЭНД и фторполимеров, с содержанием в них атомов водорода и фтора. Чем больше содержание фтора, тем при меньших дозах происходит аморфизация полимера. По стойкости кристаллической структуры исследованные полимеры можно расположить в следующий ряд: ПЭНД > ПВФ > П(ТФЭ–Э) > ПВФ₂ > П(ВФ₂–ТФЭ) > ПТРФЭ. Это не означает, однако, что свойства этих полимеров сохраняются в такой же последовательности, хотя для ПВФ₂ и получена хорошая корреляция между изменением механических свойств и структуры при облучении [22].

На существенные изменения в состоянии аморфных областей в исследованных нами полимерах при облучении указывают изменения в МУРР. Наиболее отчетливо это проявляется для ПЭНД, ПВФ₂ и П(ВФ₂-ТФЭ), блочные образцы которых дают на малоугловых рентгенограммах дискретные рефлексы. С увеличением дозы поглощенной энергии во всех случаях уменьшается интенсивность как дискретного рефлекса, так и диффузного рассеяния, однако величина большого периода, в пределах точности измерений, остается неизменной. Интенсивное снижение МУРР обычно начинается при дозах, при которых изменения на вышеугловых рентгенограммах еще отсутствуют или незначительны [22]. Следовательно, изменения в МУРР при облучении в первую очередь связаны с изменениями, происходящими в аморфных областях полимеров, и лишь при больших дозах начинаются изменения в самих кристаллитах. Следует отметить, что при одной и той же поглощенной дозе изменения надмолекулярной структуры, характеризуемой МУРР, увеличиваются в той же последовательности, что и рассмотренная выше радиационная стойкость самих кристаллитов (ПЭНД, ПВФ₂ и П(ВФ₂-ТЭФ)).

Из приведенных выше данных и из [21] видно, что при облучении ПЭНД, ПВФ₂ и П(ТФЭ-Э), для которых основными являются ромбические элементарные ячейки с отношениями осей a/b , сильно отличающимися от $\sqrt{3}$ (1,495, 1,915 и 1,55 соответственно), а также ПТРФЭ, имеющего псевдогексагональную структуру, возможен переход в гексагональную форму. Таким образом, можно считать, что для всех исследованных нами полимеров облучение способствует созданию гексагональной укладки цепных молекул. Причина рассматриваемого фазового перехода для всех полимеров, по-видимому, одна и та же — образование дефектов цепей в кристаллитах при облучении, которые нарушают регулярность строения цепей и азимутальный порядок укладки их и в конечном счете приводят к «ротационно-кристаллическому» состоянию [27]. Тогда оси цепей образуют гексагональную сетку проекций, а сами цепи оказываются статистически ориентированными друг относительно друга. Чем отношение a/b ближе к $\sqrt{3}$ и чем форма макромолекул ближе к цилиндру, тем легче должен осуществляться этот переход. Действительно, в ПТРФЭ переход завершается при дозах, меньших, чем 100 *Мрад*, в П(ТФЭ-Э) — при дозах менее 360 *Мрад*, а в ПВФ₂ он начинается лишь при дозах более 500 *Мрад*. В ПЭНД, у которого отношение a/b наиболее сильно отличается от $\sqrt{3}$, переход в гексагональную форму можно обнаружить лишь при температурах, близких к $T_{\text{пл}}$, после облучения образца дозой 1500 *Мрад*.

Рассмотрим теперь несколько подробней ПВФ, характер изменения структуры которого при облучении существенно отличается от поведения остальных фторполимеров и ПЭНД. В первую очередь это относится к появлению при облучении как блочных образцов, так и порошков почти симметричных «хвостов» у кристаллического рефлекса (110) (200). Причиной этого может быть смещение аморфного гало в сторону больших углов 2θ за счет уменьшения среднего расстояния между цепями в аморфных областях в результате спшивки. (Аналогичное явление наблюдали в ПЭ, но при больших дозах облучения [5].) Так как число поперечных связей в блочных образцах ПВФ несомненно больше, чем в порошке, подвергнутом аналогичному облучению, на дифрактограмме блока следует ожидать большего смещения аморфного гало. Однако из рис. 1 видно, что такой тенденции нет. Кроме того, положение максимума аморфного гало на дифрактограммах облученных образцов, закристаллизованных из расплава, во всех случаях приблизительно такое же, как и на дифрактограмме необлученного образца (рис. 1, а и 4). Следовательно, нет оснований считать, что рассматриваемый эффект связан со смещением аморфного гало. Скорее всего при облучении ПВФ интенсивность аморфного гало постепенно уменьшается за счет частичной кристаллизации участков цепей, находящихся в блочном состоянии.

дящихся в аморфных областях. Такие кристаллиты (или подкристаллизованные к исходным участкам кристаллитов) несомненно должны быть очень дефектными. Данные измерения плотности (рис. 2) косвенно подтверждают это предположение. Несмотря на то, что среднее расстояние между цепями в кристаллатах блочных образцов ПВФ при облучении увеличивается больше, чем для других исследованных нами полимеров, плотность образцов при этом уменьшается всего на 3,2 %, тогда как для остальных фторполимеров — на 4,7—5,5 %. В образце, облученном дозой 1500 $Mrad$, вычисленная плотность кристаллитов ($1,335 \text{ г}/\text{см}^3$) в пределах погрешностей ($\pm 0,01 \text{ г}/\text{см}^3$) совпадает с измеренной плотностью образца. Таким образом, при облучении ПВФ порядок и плотность кристаллитов и аморфных участков приближаются друг к другу и при дозах, близких к 1000 Mrad , различие между ними практически стирается; полимер становится как бы полностью кристаллическим, состоящим из сильно дефектных кристаллитов, в которых превалируют искажения первого рода (квазитепловые искажения [28]). Эти искажения не дают заметного размытия кристаллического рефлекса, но могут привести к значительному диффузному рассеянию в направлении рефлекса [29], что и является причиной возникновения хвостов на рис. 1. Наличие искажений первого рода при облучении было обнаружено ранее для полиоксиметилена и парафинов [11].

Автор благодарен Д. Я. Цванкину за ценные замечания при чтении рукописи, а также Л. А. Агапеевой и Б. П. Космынину за помощь при проведении эксперимента.

Поступила в редакцию
13 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд-во иностр. лит., 1959.
2. А. Чарзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
3. Сб. Радиационная химия полимеров, под ред. В. Л. Карпова, «Наука», 1966.
4. М. Доул, Сб. Кристаллические полиолефины, «Химия», 1970, стр. 386.
5. W. P. Slichter, E. R. Mandell, J. Phys. Chem., 62, 334, 1958.
6. M. Mori, K. Doi, Japan J. Appl. Phys., 3, 112, 1964.
7. W. Glenz, H. G. Kilian, F. H. Müller, Kolloid Z., 206, 104, 1965.
8. R. Kitamari, H. D. Chu, W. Tsuji, J. Polymer Sci., B5, 257, 1967.
9. Т. Арамаки, М. Такаянаги, Кюсе дайгаку когаку сюко, 40, 850, 1967.
10. H. Kiho, P. Ingram, Makromolek. Chem., 118, 45, 1968.
11. H. Orth, E. W. Fischer, Makromolek. Chem., 88, 188, 1965.
12. А. М. Афанасьев, С. А. Павлов, Б. И. Зверев, В. Л. Карпов, Пласт. массы, 1965, № 1, 33.
13. С. Л. Добрецов, А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, Механика полимеров, 1966, 945.
14. Х. Акимбеков, С. Н. Каримов, Б. Н. Нарзулаев, А. А. Ястребинский, Механика полимеров, 1968, 173.
15. A. N. Nishioka, M. Tayama, N. Owaki, J. Polymer Sci., 28, 517, 1958.
16. A. Ferse, L. Wuckel, W. Koch, Kolloid-Z., 219, 20, 1967; 224, 33, 1968.
17. Г. П. Ушаков, Ю. С. Лазуркин, Тезисы докладов на симпозиуме по радиационной химии полимеров, «Наука», 1964, стр. 52.
18. Б. И. Зверев, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, Труды 1-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, Москва, 1958.
19. Н. С. Тихомиров, Ю. С. Деев, В. И. Серенков, Л. Ф. Бурлак, Р. С. Климанова, В. И. Васканьянц, Н. И. Большакова, А. А. Горина, З. И. Утянский, Сб. Пластиковые массы, «Химия», 1970, стр. 275.
20. Б. П. Космынин, Е. Л. Гальперин, Высокомолек. соед., A14, 1603, 1972.
21. Б. П. Космынин, Е. Л. Гальперин, Механика полимеров, 1973, 146.
22. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., A15, 2556, 1973.
23. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, Высокомолек. соед., 7, 16, 1965.
24. С. С. Лещенко, В. А. Карпов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1538, 1959.
25. M. J. Hill, A. Keller, J. Macromolec. Sci., B5, 591, 1971.
26. Д. Я. Цванкин, Диссертация, 1970.
27. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971, стр. 110.
28. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 94.
29. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, Изд-во иностр. лит., 1950, стр. 196.