

УДК 541(64+15):539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Абрамова И. М., Казарян Л. Г., Ватагина В. А.,
Тихомиров В. С., Серенков В. И.*

Изучено влияние γ -облучения на деформационные свойства и структуру ПЭ, облученного при комнатной температуре. Методами рентгенографии в больших и малых углах и электронной микроскопии показано, что сшивки, имеющие место в ПЭ при воздействии ионизирующего излучения, при малых дозах облучения образуются только в аморфных областях. В области умеренных доз облучения происходит заметное образование сшивок на боковых поверхностях ламелей, между ламеллями, что приводит к понижению эластичности, а при больших поглощенных дозах сшивки распространяются с поверхности внутрь кристаллитов, приводя к аморфизации структуры и потере деформационных свойств.

Основным эффектом, проявляющимся при действии излучений высокой энергии на ПЭ, является образование поперечных связей между макромолекулами. Возникновение в полимере пространственной сетки существенно влияет на деформационные свойства полимера [1].

Задачей настоящей работы было изучение влияния радиационного сшивания ПЭ на одноосное растяжение и процесс перестройки структуры, сопровождающий деформацию полимера. Такое исследование может дать дополнительную информацию для оценки эффективности сшивания и более глубокого анализа структурных превращений при облучении ПЭ.

В работе использовали образцы полиэтилена высокой плотности с $M=160\,000$ в виде лопаток (ГОСТ 11362-76), вырубленных из пластин толщиной $\sim 2\text{ mm}$. Пластины получены прессованием из гранул при давлении 50 kG/cm^2 и 155° . Облучение лопаток, находящихся в вакуумированных стеклянных ампулах, проводили на установке Co^{60} , мощность дозы 1 Mrad/час . Температура облучения 20° , интервал используемых доз от 1 до 1500 Mrad . Растяжение до разрыва образцов осуществляли на разрывной машине *Zwik* при комнатной температуре, скорость растяжения 50 mm/min . Структуру изучали в деформированной части образца. Фоторентгенограммы в больших углах снимали на УРС-60. Исследование малоуглового рентгеновского рассеяния проводили с записью кривых на приборе КРМ-1 и фотографическим методом в камере «РКМП». Электронно-микроскопическую картину снимали на приборе *JEM-5V*. Использовали метод двухступенчатых полистирол-угольных решеток, снятых с поверхностей, получаемых разрушением образцов при температуре жидкого азота.

Основные параметры структуры облученных образцов ПЭ недеформированных и после деформации приведены в таблице.

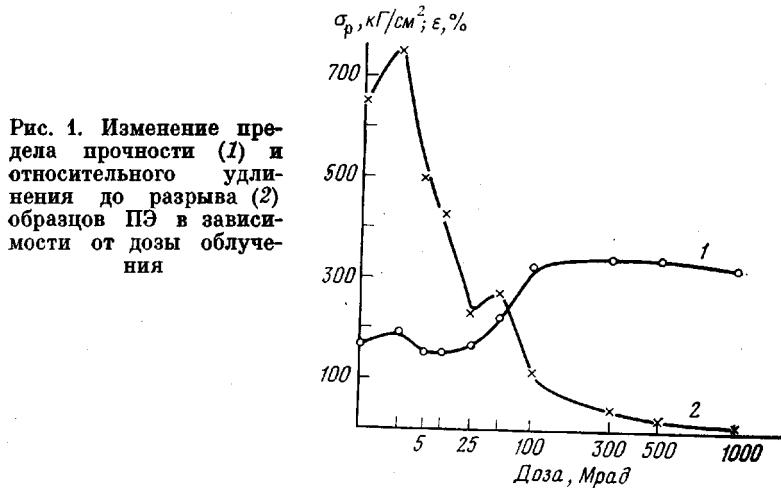
На рис. 1 представлены кривые предела прочности и относительного удлинения до разрыва образцов ПЭ в зависимости от дозы облучения. В образцах, облученных дозами до 25 Mrad , прочность при разрыве остается практически на уровне необлученного образца (168 kG/cm^2) затем, начиная с дозы 50 Mrad , растет и в интервале от 100 до 500 Mrad прочность постоянна и равна 340 kG/cm^2 . Далее при дозе 1000 Mrad наблюдается понижение прочности и падение до нуля для образцов, облученных максимальной дозой 1500 Mrad . Зависимость относительного удлинения от дозы

Изменение структурных параметров ПЭ в зависимости от дозы облучения *

Доза, Mrad	По деформации							После деформации						
	K, %	$\rho_{\text{эксп}}^2 / \text{см}^3$	$l_{110}, \text{\AA}$	L, \AA	$\rho_K^2 / \text{см}^3$	$I/I_{\text{исх}}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon, \%$	$S_{\text{деф}}/S_{\text{исх}}$	Ψ_{200}	Тип ячейки	$L, \text{\AA}$	электронная микрофотография	
0	68	0,952	338	238	0,998	1	126.	650	0,22	5,0	Ромбическая	156	Фибрилла	
1	68	0,952	338	238	0,998			750	0,22	4,8	То же	156	То же	
5	68	0,952	338	238	0,998	0,89		500	0,22	5,4	»	156	»	
10	67	0,953	338	238	0,998			420	0,22	5,7	»	156	»	
25	62	0,954	350	233	0,998	0,68	124	255	0,22	6,0	Ромбическая + мо- ноклинническая	156	»	
50	64	0,956	340	233	0,998		124	280	0,32	11,4	То же	147	»	
100	62	0,956	310	227	0,998	0,66	125	110	0,79	27,0	»	227	Ориентированная ламелла	
300	61	0,952	338	227	0,995	0,56		40	0,98	37,8	»	227	То же	
500	62	0,952	323	227	0,987	0,49	121	20	0,98	49,3	Ромбическая	227	»	
1000	46	0,948	323	218	0,966	0,24	116	9	4	—	—	218	Ламелла	
1500	36	0,940	323	—	0,962	—	—	—	—	—	—	—	То же	

* K — степень кристалличности; $\rho_{\text{эксп}}$ — экспериментальная плотность образца; ρ_K — плотность кристаллитов; L — значение большого периода; I — интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния в максимуме; l_{110} — поперечный размер кристаллитов.

облучения (рис. 1, кривая 2) на фоне общей тенденции к понижению ϵ с ростом дозы имеет ряд особенностей. В образце, облученном дозой 1 $Mrad$, относительное удлинение несколько увеличивается (до 750% по сравнению с исходным, равным 650%), а затем резко уменьшается, и в образце, соответствующем дозе 25 $Mrad$, равно 255%, т.е. деформация в интервале доз от 1 до 25 $Mrad$ уменьшается в 3 раза. В образцах, облученных дозой 50 $Mrad$, относительное удлинение остается на уровне образцов с дозой 25 $Mrad$, затем резко падает до 110% при дозе 100 $Mrad$, а в интервале от



300 до 500 $Mrad$ деформация уже ничтожно мала и при указанных дозах составляет 40 и 20% соответственно.

Влияние облучения на деформируемость структуры, т. е. на способность ее к перестройке в процессе растяжений, проявляется следующим образом. Рентгенограммы в больших углах, снятые с деформированных образцов в интервале доз от 0 до 25 $Mrad$, идентичны и соответствуют высокоориентированному состоянию полимера с *c*-текстурой, означающей, что направление осей макромолекул полностью совпадает с направлением растяжения образца (рис. 2, *a*). Интересно отметить, что деформация в этих образцах идет с образованием «шейки» одинакового сечения и отношение $S_{\text{деф}}/S_{\text{исх}}=0,22$. Угол дезориентации оси *a*, оцениваемый по азимутальной полуширине рефлекса 200, в этом интервале доз несколько различен. В образце, облученном дозой 1 $Mrad$, как и в необлученном, $\psi=4,8^\circ$, а в образце с поглощенной дозой 25 $Mrad$ $\psi=6^\circ$. На соответствующих малоугловых рентгенограммах имеется рефлекс в виде штриха (рис. 2, *b*). Интенсивное диффузное рассеяние на экваторе рентгенограммы свидетельствует о наличии пор и микротрещин, вытянутых вдоль направления растяжения, что характерно для деформации ПЭ при комнатной температуре. Большой период в этом интервале доз равен 156 Å. Форма малоуглового рефлекса, штрих, согласно работе [2], является признаком фибрillлярной надмолекулярной структуры, что и подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований. На микрофотографиях, снятых с образцов, облученных дозами от 0 до 25 $Mrad$, наблюдаются фибриллы, ориентированные вдоль направления растяжения (рис. 2, *c*).

Основные параметры кристаллической структуры — степень кристалличности, размер кристаллитов, параметры ячейки недеформированных образцов ПЭ — в этом интервале доз не претерпевают никаких изменений (таблица). Однако начиная с дозы 5 $Mrad$ падает интенсивность малоуглового рассеяния. Одновременно наблюдается и резкое падение относительного удлинения образцов вплоть до дозы облучения 25 $Mrad$. Поскольку

деформация в этих образцах (оцениваемая по отношению сечений $S_{\text{деф}}/S_{\text{исх}}$) постоянна, то наблюдаемое падение удлинения связано только с тем, что разрушение образца, происходящее, как правило, в «шейке», наступает раньше, чем весь материал перейдет в нее. Таким образом, падение интенсивности малоуглового рассеяния и уменьшение эластичности свидетельствуют об изменении структуры аморфных областей при облучении, а именно об увеличении их плотности, в результате образования сшивок между макромолекулами. Увеличение числа сшивок, по-видимому, приводит к росту дефектности и локальных напряжений в системе, поэтому более возможным становится разрушение материала, чем осуществление полной деформации, что и наблюдается в интервале доз от 5 до 25 Мрад. Некоторый рост прочности и относительного удлинения при разрыве в образце, облученном дозой 1 Мрад, вероятно, также связан с образованием сшивок в аморфных областях, приводящих к увеличению числа проходных цепей и как бы к упрочнению материала. Количество таких сшивок еще настолько мало, что не вызывает сколько-нибудь заметных изменений в плотности аморфных областей, а следовательно, и в интенсивности малоуглового рассеяния, но уже влияет на деформационные свойства материала. Подобное изменение прочности и относительного удлинения в ПЭ, облученном малыми дозами, автор работы [1] объясняет увеличением макромолекуларной массы полимера в результате образования сшивок между макромолекулами.

Характер деформации образцов, облученных дозой 50 Мрад, значительно отличается от образцов, облученных дозой 25 Мрад. Хотя удлинение и прочность несколько возрастают, истинная деформация падает ($S_{\text{деф}}/S_{\text{исх}}=0,32$). Угол дезориентации оси *a* в 2 раза больше и равен 11,4°. Наблюдается также резкое увеличение угла дезориентации рефлекса 110 и даже намечается раздвоение его, свидетельствующее о том, что ось в выходит из экваториальной плоскости и ось *c* теперь не расположена параллельно направлению растяжения (рис. 2, *г*). На малоугловой рентгенограмме наблюдается рефлекс в виде штриха, что соответствует фибриллярной надмолекулярной структуре (рис. 2, *д, е*), а сильная размытость рефлекса свидетельствует о разупорядоченности в ориентации фибрилл. Большой период равен 147 Å. Деформация здесь несколько больше (280%), чем в образце, облученном дозой 25 Мрад. Следует отметить, что при растяжении весь материал переходит в «шейку» и истинная деформация совпадает с макродеформацией. Увеличение же прочности происходит из-за того, что растет сечение шейки, поскольку если пересчитать наблюдаемое значение прочности на это сечение, то реальное значение ее будет падать. Тот факт, что образцы, облученные дозой 50 Мрад, в отличие от образцов с дозой 25 Мрад, полностью переходят в «шейку» при деформации, связан, по-видимому, с изменением характера ориентации, что и приводит к увеличению сечения ориентированного участка. Это в свою очередь как бы компенсирует падение реальной прочности и, уменьшая вероятность разрушения, делает возможным осуществление полной деформации. Увеличение сечения «шейки» при деформации происходит в результате того, что кристаллиты не располагаются параллельно направлению растяжения, хотя наложено одноосное сдвиговое поле. По-видимому, препятствующим ориентации фактором являются сшивки между кристаллитами, которые не позволяют произойти полной перестройке структуры с образованием высокоориентированной *c*-текстуры. Об этом же свидетельствует фазовый переход, который наблюдается в деформированных образцах, облученных дозами 50–100 Мрад. На рентгенограммах в больших углах, снятых с этих образцов, появляется интенсивный рефлекс под углом $2\theta = -19^{\circ}40'$. Поскольку максимум интенсивности излучения K_b от рефлекса 110 ($2\theta = 21^{\circ}30'$) находится в той же области углов, для исключения наложения интенсивности от K_b съемку проводили на «УРС-60» с монохроматором (монокристалл графита). На соответствующей фоторентгено-

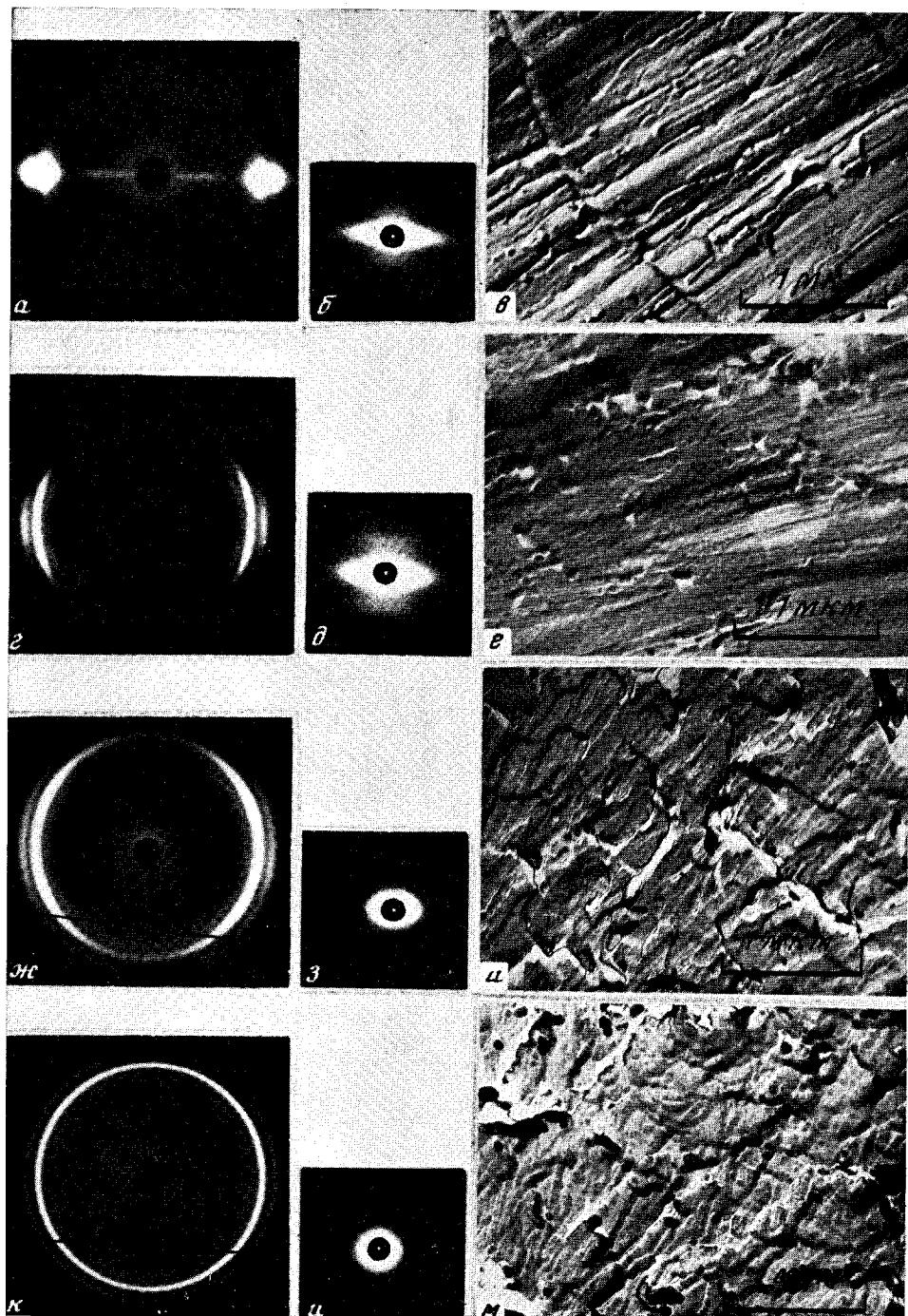


Рис. 2. Рентгенограммы в больших (*a*, *c*, *e*, *ж*) и малых углах (*b*, *d*, *f*, *и*) и электронные микрофотографии (*в*, *е*, *и*, *м*) с образцов ПЭ, облученных дозой 25 (*a*—*в*), 50 (*с*—*е*), 100 (*ж*—*и*) и 1000 *Мрад* (*ж*—*м*)

граммме (рис. 2, и) наряду с рефлексами 110 и 200 виден кристаллический рефлекс, свидетельствующий о фазовом переходе. Появление такого рефлекса наблюдалось при деформации монокристаллов ПЭ [3] и было интерпретировано как переход из орторомбической ячейки в моноклинную. Как было показано в работе [3], переход из орторомбической ячейки в моноклинную происходит с сохранением объема элементарной ячейки и обусловлен сдвигом в экваториальной плоскости орторомбической ячейки. Образование моноклинной ячейки при деформации облученных дозой 50 Мрад образцов ПЭ свидетельствует о возникновении при ориентации сил, перпендикулярных направлению оси цепи и приводящих к деформации экваториальной решетки. Таким образом, в образцах ПЭ, облученных дозой 50 Мрад, где деформационные свойства заметно отличаются от деформационных свойств образцов с поглощенной дозой 25 Мрад, швыки, по-видимому, образуются не только в аморфных областях, но и на боковых поверхностях кристаллитов. Такие швыки препятствуют полной перестройке структуры при растяжении, и процесс останавливается на образовании разупорядоченной фибрillлярной структуры, в которой уже нет ориентации, соответствующей с-текстуре.

Увеличение дозы облучения до 100 Мрад приводит к росту прочности до 325 кГ/см² и уменьшению относительного удлинения до 110%. Соответственно возрастает величина $S_{\text{деф}}/S_{\text{исх}}$ до 0,79, а угол дезориентации оси *a* в деформированной части образца равен 27°. Как и в образце, облученном дозой 50 Мрад, деформация здесь сопровождается переходом ячейки в моноклинную. На малоугловой рентгенограмме наблюдается рефлекс в виде эллипса с меньшим поперечником вдоль направления растяжения (рис. 2, з). Такая форма рефлекса соответствует слабоориентированной слоевой (сферолитной или ламеллярной) структуре [2], что и подтверждает электронно-микроскопическая картина. На реплике (рис. 2, и) видна четко определяемая ламеллярная структура, ориентированная вдоль направления растяжения образца. Большой период равен 227 Å, что примерно соответствует значению большого периода исходного необлученного образца. Необходимо отметить, что все основные параметры кристаллической структуры недеформированного образца ПЭ, облученного дозой 100 Мрад, также находятся на уровне необлученного образца. Отсюда следует, что изменение деформационных свойств и структуры в этом образце, также как и в образце, облученном дозой 50 Мрад, в основном связано с изменением структуры аморфных и межкристаллитных областей. По-видимому, в этом случае влияние облучения сводится к образованию большего чем в образце, облученном дозой 50 Мрад, числа швов между ламеллями и особенно на боковых поверхностях ламелей. Такого рода швыки исключают полную перестройку структуры при наложении силового поля и делают возможным только небольшое скольжение друг по другу и поворот ламелей в направлении растяжения, что и наблюдается на микрофотографии рис. 2, и.

Облучение ПЭ в интервале доз от 300 до 1500 Мрад приводит к полной утрате деформации, хотя прочность еще сохраняется вплоть до дозы 1000 Мрад на одном уровне с образцами, облученными дозой 100 Мрад. Отношение $S_{\text{деф}}/S_{\text{исх}}$ с ростом дозы стремится к единице, угол дезориентации оси *a* в образце, облученном дозой 300 Мрад, равен 38°, а 500 Мрад — уже 50°. Структура в деформированной части этих образцов с ростом дозы и, следовательно, с уменьшением деформации приближается к структуре неориентированных образцов (рис. 2, к, л). Большой период уменьшается и в образце, облученном дозой 1000 Мрад, равен 218 Å, а в образце с дозой 1500 Мрад малоугловой рефлекс исчезает. Электронно-микроскопическая картина с образца, облученного дозой 1000 Мрад, соответствует изотропной структуре с хаотическим расположением ламелей по всей реплике (рис. 2, м). Исследование структуры облученных недеформированных образцов ПЭ показало (таблица), что, начиная с дозы 300 Мрад, заметно па-

дает кристалличность, растут параметры решетки, дефектность кристаллитов, что является признаком разрушения структуры. А это означает, что сшивки при указанных дозах облучения образуются уже не только в аморфных областях и на поверхности кристаллитов, но и внутри них. Такая структура с ростом дозы становится полностью неспособной к какой-либо перестройке при растяжении, что и наблюдается при деформации образца, облученного максимальной дозой 1500 *Mrad*.

Итак, анализируя изменения деформационных свойств блочного ПЭ в зависимости от поглощенной дозы и связывая это с изменением структуры как до деформации, так и после нее, можно составить четкое представление о глубине и характере радиационно-химических процессов, происходящих в полимере при облучении его при комнатной температуре. По характеру изменения деформационных свойств и основных характеристик структуры весь используемый интервал доз облучения от 0 до 1500 *Mrad* можно условно разделить на три области.

1. 1—25 *Mrad*. Образование сшивок протекает только в аморфных областях. Деформация образцов происходит с образованием высокоориентированной структуры с с-текстурой кристаллитов, а резкое падение относительного удлинения, по-видимому, связано как с увеличением жесткости аморфных областей, так и с накоплением дефектов и локальных напряжений в образце.

2. 25—100 *Mrad*. Наряду с увеличением числа сшивок в аморфных областях происходит образование сшивок между ламеллями, на боковых поверхностях их, что препятствует полной перестройке структуры и приводит к сдвиговым деформациям исходной ромбической ячейки при растяжении образца.

3. 100—1500 *Mrad*. Сшивки из аморфных областей распространяются не только на поверхность кристаллитов, но и внутрь их, приводя к аморфизациии структуры и полной утрате деформационных свойств полимера.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
14 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Чарлизби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 522;
A. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, «Химия», 1974,
стр. 120.
2. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A11, 2652, 1969.
3. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Надмолекулярная структура полимеров, «Химия», 1977, стр. 167.

THE STUDY OF STRUCTURAL-DEFORMATION PROPERTIES OF IRRADIATED POLYETHYLENE

*Abramova I. M., Kazaryan L. G., Vatagina V. A., Tikhomirov V. S.,
Serenkov V. I.*

Summary

The effect of γ -irradiation on the deformation properties of PE irradiated at the room temperature, has been studied. Using the electron microscopy and big and small angles X-raying, it was shown that the linkages, appearing in PE under ionizing irradiation action, form only in amorphous regions. For moderate irradiation doses the considerable linkages formation happens on the side surfaces of lamillas and between those that leads to the decrease of elasticity. Under big absorbed doses the linkages propagate from the surface into crystallites inside, leading to the amorphicity of structure and to the loss of deformation properties.
