

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 1

УДК 541(64+15):547(313.2+345)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛСИЛАНАМИ

*Кузьмин Н.Н., Чебанюк С.А., Овчинников Ю.К.,
Лещенко С.С., Карпов В.Л., Бакеев Н.Ф.*

Методами рентгеновского рассеяния в больших и малых углах проведено исследование структуры сополимеров этилена с винилсиланами в зависимости от типа кремнийорганических групп, их содержания и доз ионизирующего излучения. Показано, что звенья винилсилана оказывают значительное влияние на паракристаллическую компоненту. Обнаружены изменения доли этой компоненты, ее разориентации, а также среднего положения аморфного гало с увеличением дозы излучения. Полученные результаты позволили сделать заключение о том, что кремнийорганические группы в основном располагаются в паракристаллической компоненте.

В последние годы [1–3] все более пристальное внимание исследователей привлекает структура аморфной компоненты в частично-кристаллических полимерах. Это вызвано тем обстоятельством, что именно ее структура во многом определяет физико-механические свойства полимеров. В кристаллических полимерах [4] дефекты полимерной цепи разветвления, либо привески в основном располагаются в аморфных областях. В связи с этим представляется интересным изучить влияние дефектов в зависимости от их строения и количества на структуру аморфной компоненты. С этой точки зрения ряд сополимеров ПЭ с винилсиланами удовлетворял указанным требованиям, поскольку в нем можно варьировать как размерами винилсилановых звеньев, так и их количеством. Выбор такого рода сополимеров для исследований интересен и с другой точки зрения: предварительные исследования показали, что введение винилсилановых звеньев положительно влияет на радиационную стойкость ПЭ и придает ему некоторые новые свойства, что представляет самостоятельный интерес. Таким образом, цель данного исследования заключалась в изучении методами рентгеновской дифракции в больших и малых углах структуры статистических сополимеров этилена с винилсиланами в зависимости от размера и мольного содержания кремнийорганических групп и доз ионизирующего излучения.

Исследования проводили на сополимерах I–IV этилена с нижеперечисленными винилсиланами, имеющими следующее строение заместителей винилсилановых звеньев: винилтристилсилан $-\text{Si}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (I), винилтриноноксисилан $-\text{Si}-(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ (II), винилтриметилсилан $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ (III), триметилсиликсивинилсилан $\text{Si}-[\text{Si}-(\text{O}-\text{CH}_3)_3]_3$ (IV). Сополимеры получали радикальной сополимеризацией [5, 6]. Условия синтеза сополимеров обеспечивали статистическое распределение кремнийорганических звеньев и молекулярную массу от 100 000 до 18 000.

Облучение проводили на установке ^{60}Co (мощность дозы 4 Мрад/час) в среде гелия при комнатной температуре. Изучали изотропные и ориентированные образцы при комнатной температуре. Структурные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 (CuK_α) с асимметричным фокусирующим монохроматором в режиме съемки на просвет. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния были сняты на установке КРМ-1.

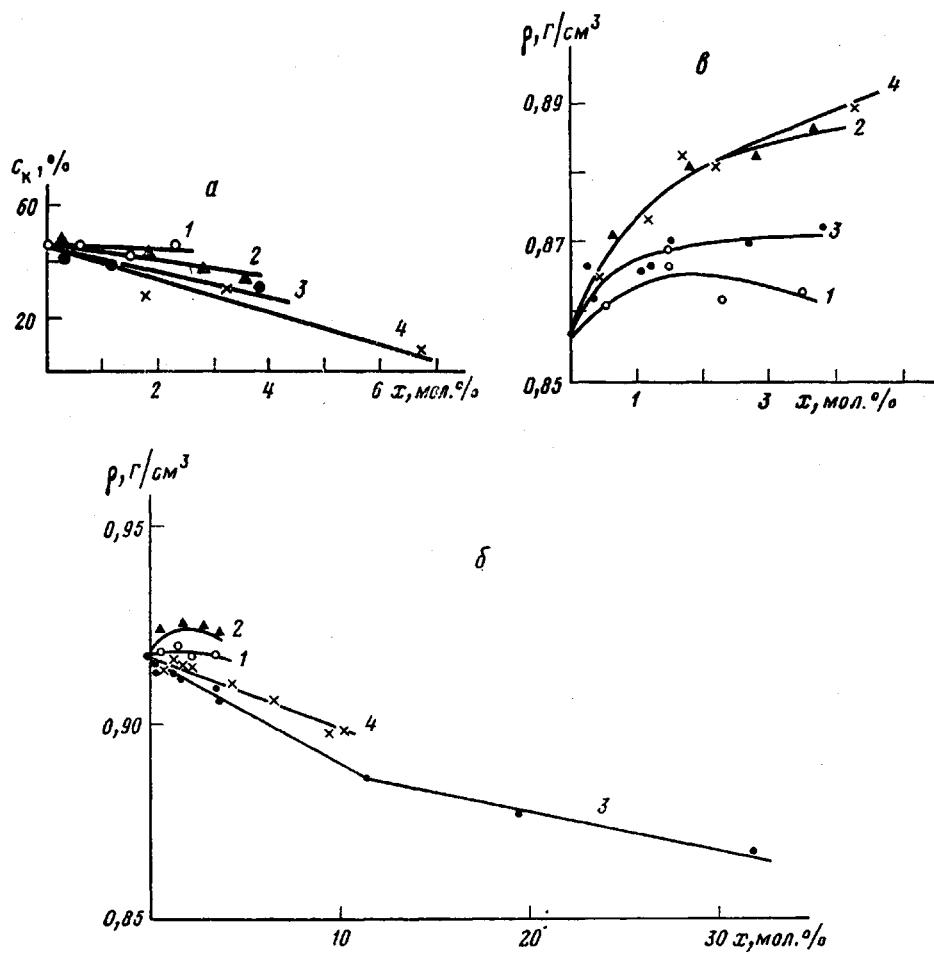


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности (а), макроплотности (б) и плотности аморфной фазы (в) от содержания винилсилановых звеньев x сополимеров I (1), II (2), III (3) и IV (4)

Рентгеновские исследования изотропных образцов необлученных сополимеров показали, что с увеличением содержания звеньев винилсиланов происходит уменьшение степени кристалличности (рис. 1) и размеров кристаллитов (табл. 1).

Все изменения в структуре исследуемых сополимеров оценивали в сравнении со структурой исходного ПЭ низкой плотности. Как видно из рис. 1, в сополимере IV, где винилсилановые звенья являются наиболее объемными, происходит самое значительное понижение степени кристалличности с увеличением доли кремнийорганических звеньев. В области составов, где степень кристалличности изменяется незначительно, ни в одном из сополимеров не обнаружено изменения положения кристаллических рефлексов (110) и (200), которые определяют параметры элементарной ячейки в базисной плоскости. Очевидно, это связано с тем, что громоздкие винилсилановые звенья при кристаллизации вытесняются из кристаллитов в отличие, например, от метильных групп в сополимерах этилена с пропиленом, которые скокристаллизуясь заметно искажают кристаллическую решетку ПЭ [7, 8]. Это предположение находится в соответствии с выводом [4] об исключении дефектов полимерной цепи из кристаллитов при кристаллизации.

На основании результатов измерения макроплотности (рис. 1, б), степени кристалличности и параметров элементарной ячейки была рассчита-

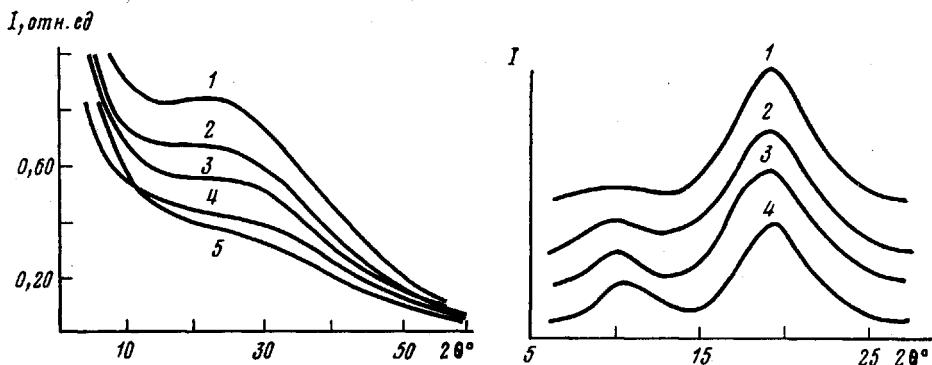


Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов сополимера II, содержащего 0,2 (1); 0,7 (2); 1,8 (3); 2,8 (4) и 3,6 мол.% кремнийорганических групп (5)

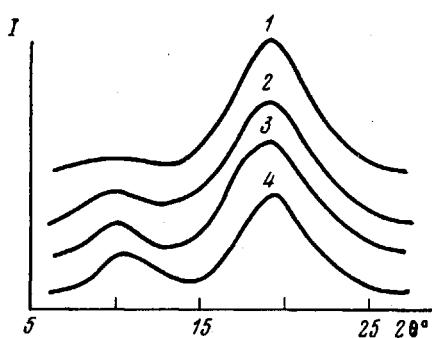


Рис. 3. Дифрактограммы меридиального рассеяния от ориентированных образцов сополимера IV при дозе радиационного облучения 0 (1), 150 (2), 300 (3) и 550 Мрад (4)

на плотность аморфной компоненты. Установлено, что в области малых концентраций винилсила на наблюдается увеличение плотности аморфной составляющей (рис. 1, б). Полученные данные указывают на локальное расположение звеньев винилсила в аморфных областях сополимеров. Об этом также свидетельствуют кривые малоуглового рассеяния для сополимера II: с увеличением содержания винилсила интенсивность малоуглового рефлекса уменьшается (рис. 2). Важно отметить, что наблюданное уменьшение интенсивности для кривых 2 и 3 происходит практически без изменения степени кристалличности (кривая 1 с точностью до ошибки эксперимента совпадает с кривой для исходного ПЭ низкой плотности). Следовательно, подобное уменьшение интенсивности малоуглового рассеяния может быть вызвано сближением электронной плотности кристаллической и аморфной составляющих за счет увеличения плотности последней. Дальнейшее уменьшение интенсивности кривых малоуглового рассеяния (кривые 4, 5) дополнительно связано с понижением степени кристалличности.

Таблица 1
Размеры кристаллитов сополимеров

Сополи- мер	Содержание винилсила- новых звеньев, мол. %	Размер кристаллита L (110), Å	Сополи- мер	Содержание винилсила- новых звеньев, мол. %	Размер кристаллита L (110), Å
I	0,2	194	III	0,7	180
	1,8	180		1,7	133
	2,8	177		3,2	138
	3,6	154			
II	0,6	190	IV	0,3	197
	1,5	190		1,2	161
	2,3	155		3,8	149

Как видно из рис. 1, б, на кривой зависимости плотности от мольного состава сополимера III в области мольных концентраций $\sim 12\%$ обнаруживается излом, который, как показывают рентгеновские исследования, обусловлен полной аморфизацией сополимера указанного состава. Дальнейшее увеличение мольного содержания кремнийорганических звеньев также приводит к понижению макроплотности, что, очевидно, связано с разрыхлением молекулярной упаковки, однако эффективность этого процесса меньше, нежели в начальной области составов.

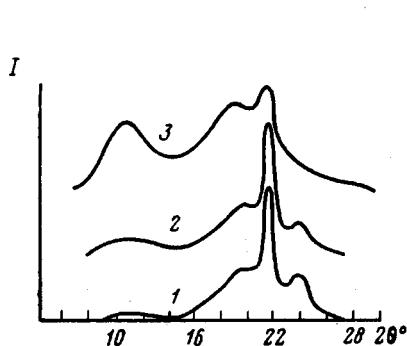


Рис. 4. Дифрактограммы рассеяния от изотропных образцов сополимера IV, содержащих 1,7 (1); 3,2 (2) и 6,7 мол.% кремнийорганических групп (3)

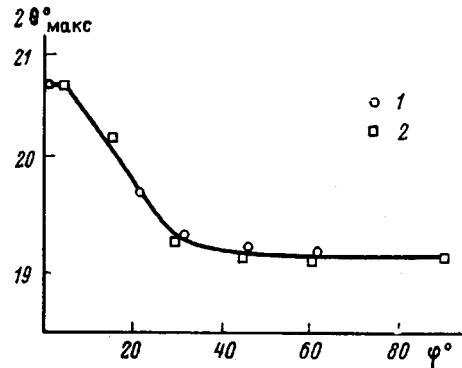


Рис. 5. Зависимости положения аморфного гало $2\theta_{\text{макс}}$ от угла азимутальной ориентации ϕ для образцов сополимеров IV до (1) и после облучения дозой 550 Mrad (2)

Таким образом, обнаружено, что увеличение содержания винилсилановых звеньев в аморфной составляющей кристаллизующегося полимера приводит к увеличению ее плотности, в то время как увеличение винилсилановых звеньев в полностью аморфизированном сополимере приводит к уменьшению плотности.

Изучение изотропных образцов сополимеров не позволяет понять, какие именно структурные изменения в аморфной компоненте происходят при введении в них винилсилановых звеньев. Исследование ориентированных образцов с этой точки зрения значительно информативней. Как было показано в работах [1, 2], ориентация образцов позволяет разделить рассеяние от аморфно-изотропной и паракристаллической компонент.

Образцы были подвергнуты одноосному растяжению до степени вытяжки 500% с последующим отжигом при $90-95^\circ$ в течение 8 час. На рентгенограммах ориентированных образцов сополимера IV обнаружено два аморфных гало (рис. 3), первое из них при $2\theta_{\text{макс}}=19,35^\circ$ (аналогично для аморфного гало ПЭ), а другое при $2\theta_{\text{макс}}=10^\circ$.

Известно [9], что дефекты макромолекул типа привесок и разветвлений оказывают влияние на положение аморфного гало $2\theta_{\text{макс}}$. В данном случае положение аморфного гало, относящегося к ПЭ, остается неизменным. Это дает основание считать, что винилсилановые звенья не присутствуют в этой компоненте полимера. Второе гало при 10° обязано своим появлением винилсилановым звеньям, на что указывает, в частности, тот факт, что увеличение их содержания приводит к росту интенсивности гало (рис. 4).

Остановимся подробнее на паракристаллической компоненте сополимера IV. Как и в случае ПЭ [1, 2], эта компонента хорошо ориентирована с несколько большим углом разброса текстуры, чем у кристаллита. Следовательно, при определении разориентации паракристаллической компоненты относительно кристаллита, с которым она связана, необходимо учитывать угол разориентации самих кристаллитов. В первом приближении эту величину можно получить как разность интегральных полуширина разориентации паракристаллической и кристаллической компонент, полученных в эксперименте. Второй величиной, характеризующей переходную компоненту, является положение аморфного гало $2\theta_{\text{макс}}$ (рис. 5), которое изменяется от угла азимутальной ориентации и связано с плотностью упаковки макромолекул. Для получения усредненной характеристики $2\theta_{\text{макс}}$ необходимо учесть долевой вклад паракристаллитов с различным значением $2\theta_{\text{макс}}$, которое определяется как площадь под аморфным гало S^2 , в зависимости от угла азимутальной ориентации (рис. 6, б). Расчет $2\theta_{\text{ср}}$ проводили

по формуле

$$2\theta_{cp} = \frac{\int_{\varphi_2}^{\varphi_1} 2\theta_{maxc} S^2 d\varphi}{\int_{\varphi_2}^{\varphi_1} 2\theta_{maxc} d\varphi} \quad (1)$$

Как следует из рис. 6, б, разориентация паракристаллической компоненты в необлученном сополимере IV составляет 7° , в то время как в ПЭ низкой плотности разориентация паракристаллической компоненты такая же,

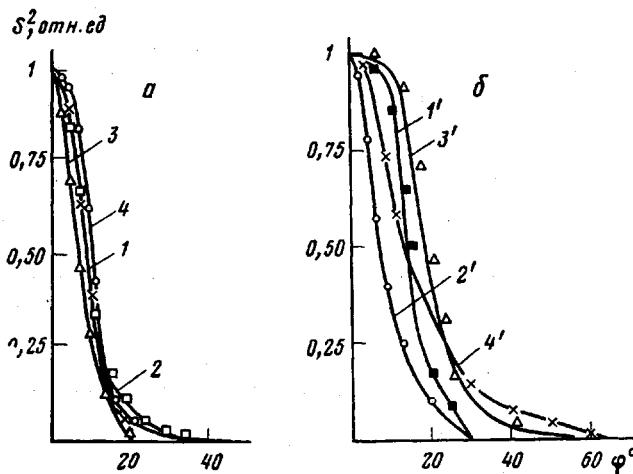


Рис. 6. Зависимость площади S^2 под кристаллическим ($1, 1', 2, 2'$) и аморфным ($3, 3', 4, 4'$) максимумами от угла азимутальной ориентации φ для образцов сополимеров II (а) и IV (б) до ($1, 2', 3, 4'$) и после облучения дозой 550 Мрад ($1', 2, 3', 4'$)

как и в кристаллитах, т. е. разориентация паракристаллической компоненты относительно кристаллитов равна нулю. Следовательно, винилсилановые звенья оказывают заметное влияние на разориентацию паракристаллической компоненты в сополимере IV. Величина $2\theta_{cp}$ в этом сополимере с 1,3 мол. % винилсилановых звеньев значительно меньше, чем в ПЭ низкой

Таблица 2

Характеристики кристаллической, паракристаллической и аморфной компонент сополимеров

Образец	$T, ^\circ$	Доза облучения, Мрад	c_{kp}	S_{pk}	S_{a_1}	S_{a_2}	$2\theta_{cp}$	$2\theta_{maxc}$
ПЭ низкой плотности	15	0	35	39	26	—	20,80	19,35
	68	0	39	36	25	—	19,90	19,35
Сополимер II	15	0	31	34	26	9	20,20	19,35
	15	550	34	28	35	3	20,35	19,35
Сополимер IV	15	0	44	24	32	—	20,95	19,60
	15	550	34	22	44	—	20,70	19,50

Примечание. c_{kp} — степень кристалличности; S_{pk} , S_{a_1} , S_{a_2} — соответственно доли паракристаллических и аморфных компонент; $2\theta_{cp}$ — среднее значение положения гало для паракристаллической компоненты; $2\theta_{maxc}$ — положения гало для аморфной компоненты.

плотности (табл. 2). Таким образом, винилсилановые звенья в сополимере IV вызывают структурные изменения, которые выражаются в увеличении функции разориентации и в изменении $2\theta_{cp}$ паракристаллической компоненты. Следовательно, можно считать, что винилсилановые звенья располагаются именно в паракристаллической компоненте, вызывая увеличение ее разупорядоченности. В сополимере IV мы рассматривали случай с наиболее стерически неудобными кремнийорганическими группами, практически имеющими форму шара с диаметром 13 Å.

Рассмотрим теперь сополимер II с кремнийорганическими группами в виде длинных паракристаллических хвостов. Исследования показали, что на рентгенограммах наблюдается лишь одно аморфно-изотропное гало при $19,6^\circ$ для сополимера с 1,8 мол.% кремнийорганических звеньев. Увеличение $2\theta_{max}$ аморфной компоненты по сравнению с ПЭ, по-видимому, обусловлено влиянием паракристаллических хвостов, которые заливают дефекты упаковки макромолекул.

Величина разориентации паракристаллической компоненты (в данном случае относительно кристаллитов) практически такая же, как и ПЭ низкой плотности и равна нулю, а среднее положение аморфного гало $2\theta_{cp}$ более высокое (рис. 6, а, табл. 2). Таким образом, в отличие от сополимера IV в этом случае винилсилановые звенья располагаются не только в паракристаллической компоненте, о чем свидетельствует более высокое значение $2\theta_{cp}$, но и в аморфной компоненте, что так же приводит к увеличению $2\theta_{max}$.

Как отмечалось ранее, ионизирующее излучение оказывает существенное влияние на сополимеры этилена с винилсилановыми звеньями. Анализ газообразных продуктов радиолиза свидетельствует о том, что если в ПЭ при облучении образуется преимущественно водород, то в сополимерах этилена его относительное количество уменьшается с увеличением содержания винилсилана, выделяется больше углеводородов и некоторое количество кремнийорганических соединений.

Результаты ИК-спектроскопического исследования исходных и облученных сополимеров показали, что при действии ионизирующего излучения происходит отрыв заместителей у атомов кремния. В сополимере IV наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, характерных

для колебаний связей —Si—CH_3 ($755, 840, 1250 \text{ см}^{-1}$) и —Si—O—Si (1100 см^{-1}). В сополимере II уменьшается интенсивность поглощения связей —Si—O—C . появляются полосы $760, 820, 850, 1020, 1250 \text{ см}^{-1}$, отно-

сящиеся к колебаниям групп —Si—CH_3 и $\text{—Si—C}_2\text{H}_5$, а также полосы поглощения в области $1060—1100 \text{ см}^{-1}$, которые могут быть отнесены к колебаниям групп —Si—OR и $\text{—Si(CH}_2)_n\text{Si—}$ [10, 11]. Следова-

тельно, ионизирующее излучение оказывает значительное влияние на кремнийорганические группы.

В сополимере IV, как видно из рис. 3, интенсивность аморфного гало при $2\theta_{max}=10^\circ$, вызванная винилсилановыми звеньями, с увеличением дозы облучения до 550 Mrad существенно уменьшается. Второе гало, обусловленное рассеянием, типичным для ПЭ низкой плотности, не изменяет своего положения $2\theta_{max}=19,35^\circ$ и незначительно меняет его интенсивность. При этом также заметно уменьшается разориентация паракристаллической компоненты (рис. 6, б, кривые 1', 3') и наблюдается возрастание $2\theta_{cp}$. Кроме того, обнаружено повышение степени кристаллич-

ности; доля паракристаллической компоненты уменьшается. Интересно отметить, что подобный характер изменения паракристаллической и кристаллической компонент для сополимера IV с ростом дозы ионизирующего облучения наблюдается и в ПЭ низкой плотности, но при увеличении температуры. Это объясняется обратимым залечиванием ряда дефектов. В случае сополимера IV с увеличением дозы облучения до 550 Мрад наблюдалось, как отмечалось выше, распад связей $\text{—Si} \begin{array}{c} | \\ \text{O} \\ | \end{array} \text{Si} —$ который,

в свою очередь, приводит в данном случае к необратимому уменьшению размеров дефектов в паракристаллической компоненте.

При облучении сополимера II наблюдается понижение $2\theta_{\text{ср}}$ паракристаллической компоненты и ее доли, а также уменьшение степени кристалличности. С другой стороны, доля аморфной изотропной компоненты значительно возрастает, при этом происходит некоторое изменение положения аморфного гало $2\theta_{\text{макс}}$ от 19,6 до 19,5°. Подобное поведение паракристаллической и кристаллической компонент скорее всего связано с дест-

рукцией связей $\text{—Si} \begin{array}{c} | \\ \text{O} \\ | \end{array} \text{C}_9\text{H}_{19}$, что приводит к обрыву парафинового хвоста и образованию дефекта, стерически более неудобного для упаковки макромолекул, что и нашло свое отражение в наблюдаемых изменениях.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод о том, что винилсилановые группы в основном сконцентрированы в паракристаллической компоненте и все наиболее значительные структурные изменения под действием ионизирующего облучения происходят также в этих областях.

В заключение важно отметить, что все полученные экспериментальные данные хорошо укладываются в рамки модельных представлений, развитых в работах [1, 2], что еще раз подтверждает целесообразность и необходимость применения этой модели для описания структуры частично-кристаллических полимеров.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 X 1979

Литература

1. Ю. К. Овчинников, Н. Н. Кузьмин, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А20, 1742, 1978.
2. Н. Н. Кузьмин, Ю. К. Овчинников, В. Д. Федотов, Н. А. Абдрашитова, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., Б20, 548, 1978.
3. R. Kitamury, F. Horii, S. H. Hyon, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 15, 821, 1977.
4. J. Martinez-Salazaras, F. I. Balta-Calleja, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Тезисы кратких сообщений, т. 5, Ташкент, 1978, стр. 86.
5. С. М. Самойлов, С. Т. Пудовик, М. Ш. Ягфаров, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А17, 2035, 1975.
6. С. М. Самойлов, Б. Р. Ратнер, С. Д. Янкова, Г. В. Замбровская, В. И. Иванов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А18, 314, 1976.
7. P. R. Eichorn, J. Polymer Sci., 31, 197, 1958.
8. P. R. Swan, J. Polymer Sci., 56, 409, 1962.
9. Е. М. Антипов, Ю. К. Овчинников, А. В. Ребров, Г. П. Белов, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А20, 1727, 1978.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, «Мир», 1967.
11. Спектры и хроматограммы элементоорганических соединений, 1976, вып. 1, 2.

THE STUDY OF THE INFLUENCE OF IONIZING RADIATION
ON THE STRUCTURE OF COPOLYMERS OF ETHYLENE
WITH VINYLSILANES

*Kuz'min N. N., Chebanyuk S. A., Ovchinnikov Yu. K.,
Leshchenko S. S., Karpov V. L., Bakeyev N. F.*

Summary

The structure of copolymers of ethylene with vinylsilanes depending on the type of organosilicon groups, their content and the doses of the ionizing radiation has been studied by the wide- and small-angle X-ray diffraction methods. The essential influence of vinylsilane units on the paracrystalline component was shown. The change of the fraction of this component, its desorientation and the average position of amorphous halo with increasing of the irradiation dose were found. The results obtained permit to conclude that the organosilicon groups dispose mainly in the paracrystalline component.
