

УДК 541(64+15):539.3

© 1990 г. Ю. А. Зубов, В. С. Тихомиров, С. Н. Чвалун,
А. А. Турацкий, Н. Ф. Бакеев

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

С использованием методов рентгеноструктурного анализа исследовали изменение структуры высокоориентированного ПЭ в результате облучения дозами до 1670 Мрад. Основным структурным эффектом является разрушение линейных систем, образованных выпрямленными макромолекулами в аморфных областях и содержащих только транс-конформеры и их продолжения в кристаллитах. С разрушением линейных систем связано снижение модуля упругости по мере облучения.

В связи с получением высокоориентированных высокомодульных образцов ПЭ [1] и перспективой их широкого применения в различных отраслях техники задача стабилизации их структуры и свойств при воздействии различных внешних факторов, в частности ионизирующего излучения, весьма актуальна. В литературе имеются сведения о действии ионизирующего излучения на структуру и свойства ориентированного ПЭ [2–5], однако результаты отдельных авторов весьма противоречивы. Полагаем, это связано с тем, что в большинстве работ при изучении действия излучений использовали образцы различных марок и термической предыстории. Кроме того, во всех работах образцы облучали недостаточно большими дозами, в результате чего абсолютная величина структурных эффектов оказывалась в пределах ошибок измерений. Поэтому при постановке данного исследования преследовали две цели: во-первых, изучить особенности влияния облучения большими дозами на структуру и свойства высокоориентированного ПЭ и, во-вторых, установить, в какой мере структурные дефекты, вызванные облучением, можно объяснить на основании модели строения высокоориентированного ПЭ [6]. Согласно этой модели, в таком полимере существуют протяженные линейные системы (ЛС), включающие в себя цепи в кристаллитах и их продолжения в транс-конформациях в аморфных областях.

Исследовали образцы линейного ПЭ с $M=3 \cdot 10^4$ и показателем полидисперсности 3. Методика получения и исследования образцов такая же, как и в предыдущих работах [6, 7]. Изучали изотропный ПЭ и образцы, вытянутые в 30 раз. Размеры кристаллитов в данной работе определяли по трем ортогональным направлениям [100], [010] и [001] по рефлексам 200, 020, 002. Модуль упругости E вычисляли из угла наклона касательной к начальному участку кривой растяжения, получаемой на универсальной разрывной машине фирмы «Строграф» (Япония), при скорости подвижного захвата 10 мм/мин и длине рабочей части образца 25 мм.

Для определения выхода нерастворимой фракции проводили селективную экстракцию растворимой фракции кипящим *n*-ксилолом в аппаратах Сокслета в токе азота для предотвращения окисления. Облучение проводили в стеклянных запаянных ампулах, предварительно откачанных до прекращения газовыделения, на что обычно требовалось ~20 ч. Источником излучения служила кобальтовая установка типа К-300 000. Образцы облучали в держателе, позволявшем проводить рентгенографические исследования в больших и малых углах. Роль величины дозы изучали на одном и том же образце, последовательно чередуя исследования структуры с вакуумированием и облучением. Для оценки изменений молекулярной структуры в результате облучения исследовали растворимость образцов. С целью выяснения особенностей превращений в ориентированных образцах параллельно исследовали растворимость облученных изотропных образцов.

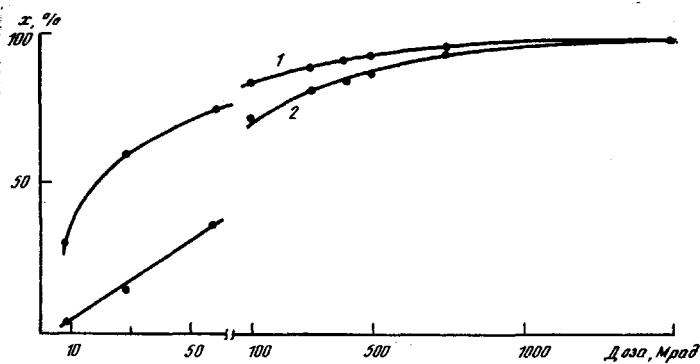


Рис. 1. Содержание нерастворимой фракции x в облученных изотропных (1) и ориентированных (2) образцах ПЭ

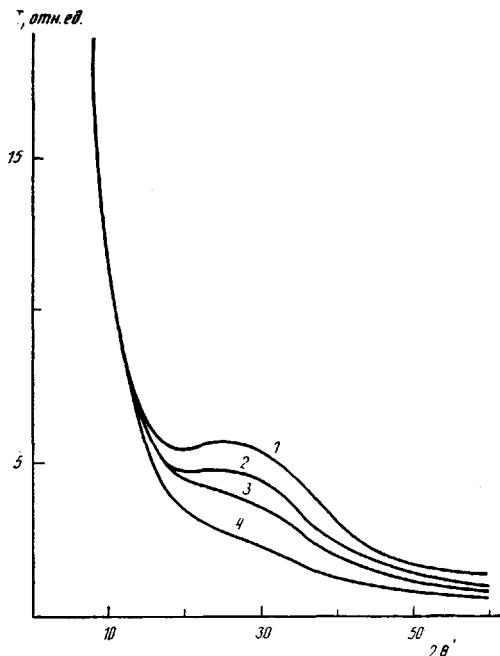


Рис. 2. Меридиональное распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в исходном ПЭ (1) и образцах, облученных дозами 500 (2), 1000 (3) и 1670 Мрад (4)

Экспериментальные результаты приведены на рис. 1. Видно, что на ранних стадиях облучения ориентированные образцы сшиваются с заметно меньшим выходом, чем изотропные. По мере роста дозы различия в поведении нивелируются, и при $D \approx 300$ Мрад сшивание и деструкция в образцах обоих типов происходят с близкими выходами. При этом образцы становятся практически полностью нерастворимыми, что позволяет ожидать существенные изменения структуры как кристаллических, так и аморфных областей. В частности, радиационно-химические превращения должны оказывать влияние на протяженность ЛС. Поэтому представлялось целесообразным прежде всего изучить соотношение между большим периодом и продольным размером кристаллита l_{002} в результате облучения.

На рис. 2 приведено меридиональное распределение интенсивности малоуглового рассеяния, а на рис. 3 показаны изменения большого периода L и продольного размера кристаллита l_{002} в зависимости от D . Видно, что, как и в работах [8, 9], в исходном необлученном образце наблюдается значительное превышение l_{002} над L . Авторы отдельных работ объясняют это явление по-разному. В работе [7] оно объяснялось наличием в структуре протяженных ЛС, интенсивность одномерной дифракции на которых

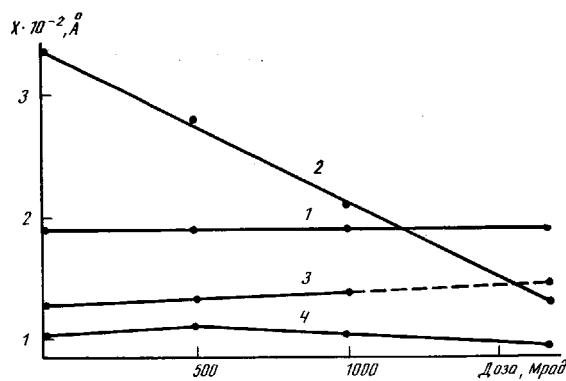


Рис. 3. Величины X большого периода (1) и размеров кристаллитов l_{002} (2), l_{200} (3), l_{020} (4) в зависимости от поглощенной дозы

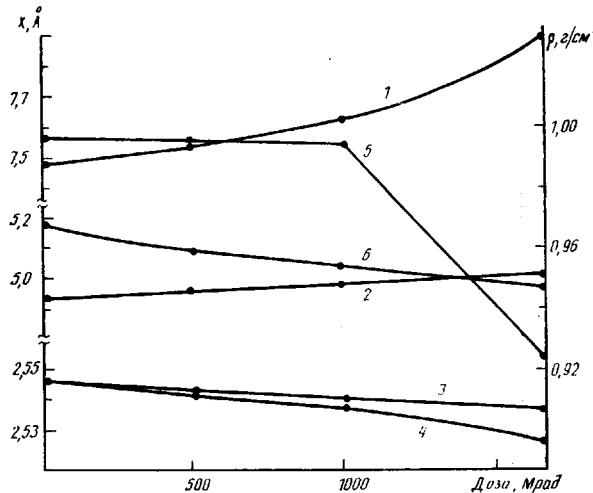


Рис. 4. Параметры X элементарной ячейки a (1), b (2), c (3), рассчитанные из угловых положений рефлексов 200, 020 и 002; параметр c , вычисленный из углового положения максимума одномерной дифракции на первой слоевой линии (4), рассчитанная плотность ρ кристаллитов (5) и макроскопическая плотность образцов (6) в зависимости от поглощенной дозы

накладывается на рефлекс 002, сужает его, что приводит к кажущемуся увеличению l_{002} . Из данных рис. 2 следует, что положение малоуглового рефлекса сохраняется постоянным во всем диапазоне D , однако по мере роста D интенсивность малоуглового рефлекса падает. Принимая во внимание, что она определяется прежде всего квадратом разности плотностей кристаллических и аморфных областей, одной из наиболее вероятных причин этого явления считаем снижение плотности кристаллитов. Для ее вычисления были измерены параметры элементарной ячейки исходного и облученных образцов. Полученные результаты приведены на рис. 4. Следует отметить, что при расчете плотности кристаллитов возможность их окисления не учитывали. На том же рисунке показано изменение макроскопической плотности образцов в результате облучения, определенная с помощью градиентной трубы.

Незначительное снижение плотности кристаллитов при $D < 1000$ Мрад позволяет предположить, что в интервале 0–1000 Мрад снижение интенсивности в основном происходит из-за увеличения плотности аморфных областей, происходящего вследствие спшивания и пострадиационного окисления. Об этом свидетельствует сравнение изменений рассчитанной плотности кристаллитов и макроскопической плотности образцов. Вследствие того что аморфные области обладают более низкой плотностью, в них следует ожидать большего выхода окисления. Поэтому плотность аморфных

областей снижается меньше, чем в отсутствие окисления. В результате макроскопическая плотность образцов по мере роста D снижается все медленнее. При $D>1000$ Мрад рефлекс практически исчезает, поскольку плотность кристаллитов снижается до значения плотности аморфной фазы в исходном ориентированном образце [10].

Возникает вопрос, с чем связано уменьшение плотности кристаллитов по мере роста D . На рис. 4 видно, что параметр a элементарной ячейки существенно увеличивается с возрастанием D . Скорость этого изменения превосходит скорость изменения параметров b и c . Большее изменение параметра a обусловлено минимальной плотностью молекулярной упаковки в направлении [100]. Параметр b также увеличивается при облучении. В отличие от a и b параметр c снижается по мере облучения. Одной из возможных причин, вызывающих это явление, может быть изменение конформации макромолекул при образовании межмолекулярных сшивок. Согласно представлениям, развивающимся в работах [11, 12], сшивание в кристаллических областях происходит при взаимодействии двух макро-радикалов соседних цепей, когда они оказываются в вершине кинков типа 2g1. В этом случае проекция участка макромолекулы, содержащей кинк, на ось c сокращается на 0,8 Å. ИК-спектроскопическое исследование образцов¹ показало, что в спектрах облученных образцов появляется интенсивная полоса в области 1080 см⁻¹, которую относят к последовательностям транс-гош-транс [13].

Рассмотрим, каким образом радиационные дефекты, возникающие в структуре ПЭ при облучении, влияют на размеры кристаллитов. На рис. 3 видно принципиальное различие в изменении продольного и поперечного размеров. Действительно, в то время как продольный размер монотонно уменьшается с ростом D , поперечные размеры кристаллита практически не изменяются. К сожалению, размер кристаллита в направлении [100] после облучения $D=1670$ Мрад корректно определить не удалось вследствие уменьшения интенсивности рефлекса 200, смещения его в сторону меньших углов, сближения с рефлексом 110 и аморфным гало. Следует подчеркнуть физическую значимость данных, приведенных на рис. 3. Представленные зависимости являются антибатными зависимостями, наблюдаемыми при растяжении изотропного образца этого же ПЭ [5]. При растяжении продольный размер кристаллитов увеличивается вследствие роста числа выпрямленных проходных цепей в транс-конформации в аморфных областях, в результате чего образуются ЛС. На облученных образцах наблюдается противоположный эффект относительно изменения l_{002} при растяжении: этот размер падает. Поперечные размеры l_{200} и l_{020} остаются при этом практически неизменными во всем диапазоне поглощенных доз.

Падение l_{002} может быть обусловлено уменьшением протяженности и количества ЛС, вызванным облучением. Об изменении протяженности и числа ЛС можно судить по изменению распределения интенсивности на первой слоевой линии [14]. Уменьшение протяженности и количества ЛС должно приводить к резкому снижению интенсивности одномерной дифракции на первой слоевой линии, что и наблюдалось экспериментально (рис. 5). Особенно быстро падала интенсивность узкой компоненты. В образце, облученном $D=1670$ Мрад, узкая компонента практически отсутствовала. Оценка протяженности ЛС, проведенная из полуширины узкой компоненты, дала значение 387 Å для исходного и 278 Å для образца, облученного $D=1000$ Мрад.

Интересный результат следует из сравнения углового положения максимумов интенсивности рефлексов 002 и одномерной дифракции на первой слоевой линии (рис. 4). Видно, что в исходном образце периоды идентичности в направлении оси ориентации, вычисленные из первой (одномерная дифракция) и второй (трехмерный рефлекс 002) слоевых линий, совпадают ($c=2,546$ Å). Это значит, что участки ЛС, как входящие в кристаллит, так и образующие выпрямленные проходные молекулы, со-

¹ Авторы благодарят С. М. Борзова за измерение ИК-спектров.

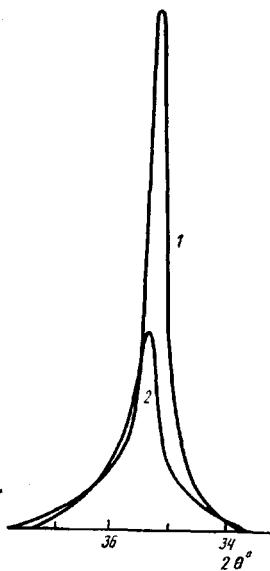


Рис. 5

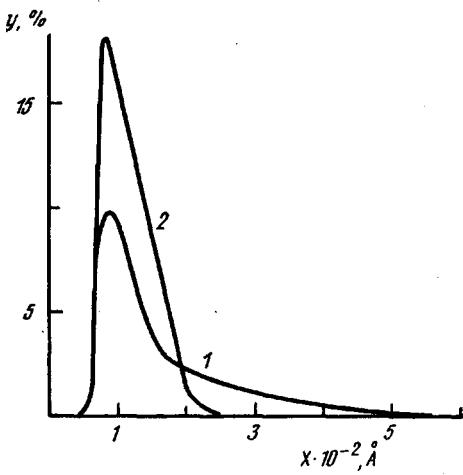


Рис. 6

Рис. 5. Одномерная дифракция на первой слоевой линии в исходном образце (1) и в образце, облученном дозой 1000 Мрад (2)

Рис. 6. Объемное распределение y кристаллитов по размеру X в направлении [001] в исходном образце (1) и образце, облученном дозой 1670 Мрад (2)

стоят из неискаженных *транс*-последовательностей. Однако с ростом D положение максимума узкой компоненты 001 смещается в сторону больших углов быстрее, чем положение рефлекса 002. Это значит, что концентрация радиационных дефектов в аморфных областях выше, чем в кристаллитах, что согласуется с результатами работы [15].

Уменьшение протяженности ЛС весьма ярко проявляется также в изменении распределения кристаллитов по размерам, рассчитанного из профиля рефлекса 002. Из приведенных на рис. 6 данных видно, что в результате облучения максимальной дозой полностью исчезает «хвост» в распределении со стороны больших размеров.

О нарушении одномерной структуры ЛС свидетельствует и различный характер изменения степени кристалличности, определенного по интегральной интенсивности рефлексов 110 и 002 (рис. 7). Согласно работе [6], интегральная интенсивность рефлекса 002 определяется дифракцией как на трехмерных кристаллитах, так и на выпрямленных проходных молекулах в аморфных областях, образующих ЛС с цепями кристаллитов. Монотонное уменьшение интенсивности рефлекса 002 с увеличением D при сохранении интенсивности рефлекса 110, как и уменьшение интенсивности одномерной дифракции (рис. 5), свидетельствует о нарушении одномерного порядка в ЛС. Так как при этом продольный размер кристаллитов l_{002} приближается к величине L , характеризующей продольный размер трехмерного кристаллита в исходном образце, можно полагать, что нарушения, вызываемые облучением в ЛС, происходят преимущественно в той их части, которая находится в аморфных областях.

Однако следует отметить, что интенсивность рефлекса 002 по отношению к интенсивности рефлекса 110 с ростом D уменьшается сильнее, чем это следовало ожидать в случае нарушения только ЛС в аморфных областях [6]. Это связано с тем, что вызываемые облучением дефекты по-разному влияют на интенсивность рефлексов 110 и 002. Интенсивность экваториального рефлекса 110 определяется нарушениями дальнего порядка в расположении центра цепей в экваториальной плоскости. Этот порядок нарушается не сильно, хотя и наблюдается существенное увеличение средних межцепных расстояний.

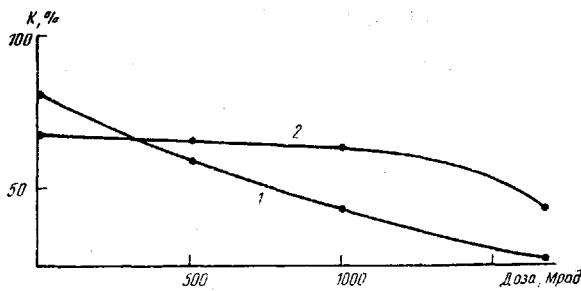


Рис. 7. Степень кристалличности K , определенная по интегральной интенсивности рефлексов 002 (1) и 110 (2) в зависимости от поглощенной дозы

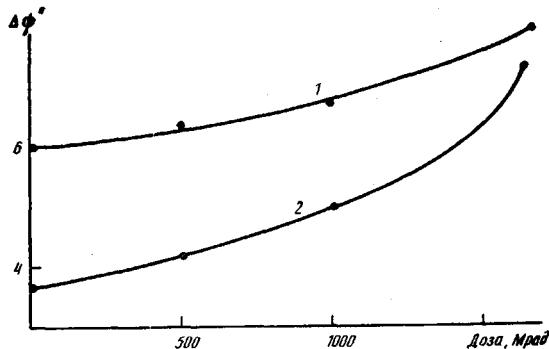


Рис. 8. Полуширина азимутального распределения интенсивности рефлексов 110 (1) и 002 (2) в зависимости от поглощенной дозы

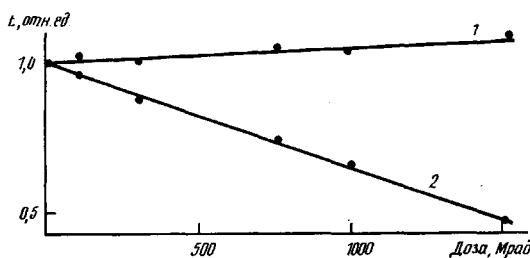


Рис. 9. Относительное изменение модуля упругости изотропных (1) и ориентированных (2) образцов в зависимости от поглощенной дозы

Интенсивность меридионального рефлекса 002 связана с проекцией макромолекулы на ось ориентации. Принимая во внимание существенные нарушения в направлении осей макромолекул (кинки, ненасыщенность, сшивание, деструкция, кислородсодержащие группы), легко понять большее снижение интенсивности рефлекса 002 по сравнению с рефлексом 110.

Можно ожидать, что нарушения структуры ЛС будут приводить к дезориентации приходных молекул в аморфных областях, и как следствие, к дезориентации кристаллитов. В качестве относительной характеристики ориентации кристаллитов принимали полуширину азимутального распределения интенсивности рефлексов 110 и 002. Полученные результаты приведены на рис. 8. Видно, что по мере роста D дезориентация кристаллитов увеличивается.

Разрушение ЛС и разориентация проходных цепей в аморфных областях и кристаллитах должна приводить к снижению модуля упругости E образцов. На рис. 9 приведено относительное изменение E изотропных и ориентированных образцов. Видно, что в отличие от изотропного ПЭ в ориентированном E существенно снижается с ростом поглощенной дозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чиферри А., Уорд И. Сверхвысокомодульные полимеры. Л., 1983. С. 271.
2. Абрамова И. М., Казарян Л. Г., Ватагина В. А., Васильев В. А., Тихомиров В. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2019.
3. Тихомиров В. С. // Радиационная химия и технология полимеров и мономеров. Киев, 1985. С. 192.
4. Сирога А. Г., Верховец А. П., Утевский Л. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 9. С. 661.
5. Dole M., Patel Y. M. // Transaction of the First International Meeting on Radiation Processing. V. 2. Puerto-Rico, 1976. P. 433.
6. Зубов Ю. А., Чвальун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.
7. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
8. Capriati N. J., Porter R. S. // J. Polymer Sci. A-2. 1977. V. 15. № 8. P. 1427.
9. Азриэль А. Е., Васильев В. А., Казарян Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 810.
10. Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Чвальун С. Н., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1061.
11. Laboda-Čačković J., Čačković H. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1972. B. 250. № 5. S. 511.
12. Laboda-Čačković J., Čačković H., Hoseman R. // Colloid and Polymer Sci. 1974. V. 252. № 9. P. 738.
13. Веттергрен В. И., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Попов А., Бодор Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 914.
14. Чвальун С. Н., Щирец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 18.
15. Джигбашвили Г. Г., Словохотова Н. А., Лещенко С. С., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1087.

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

Поступила в редакцию
24.03.89

Yu. A. Zubov, V. S. Tikhomirov, S. N. Chvalun, A. A. Turetskii,
N. F. Bakeev

IRRADIATION EFFECT ON THE STRUCTURE OF HIGH-ORIENTED POLYETHYLENE

S u m m a r y

The change of the structure of high-oriented PE after irradiation with doses up to 1670 Mrad has been studied by X-ray analysis method. The main structural effect is the fracture of linear systems formed by straightened macromolecules in amorphous regions and containing only *trans*-conformers and their continuations in crystallites. As a result of the fracture of linear systems the modulus of elasticity is decreased in the course of irradiation.