

© 1991 г. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. С. Тихомиров,
Н. Ф. Бакеев

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ
ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ НА ИЗОТРОПНЫЙ
И ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН МЕТОДОМ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Методом ДСК изучено влияние облучения (8–1500 Мрад) на плавление пленок линейного ПЭ. Для изотропных и высокоориентированных образцов сопоставлены значения температуры пика плавления T_p и теплоты плавления $\Delta H_{пл}$, а также выход гель-фракции в зависимости от дозы облучения в вакууме. При этом изменение T_p и $\Delta H_{пл}$ носит различный характер для изотропных и ориентированных образцов. Относительно резкое падение T_p ориентированных пленок по сравнению с изотропными в области доз до 300 Мрад связано с более интенсивной деструкцией выпрямленных проходных молекул во внутрифибриллярных аморфных областях растянутого полимера.

Имеется ряд работ, посвященных изучению методом ДСК облученного ПЭВП, как изотропного [1–4], так и ориентированного [5–7]. Однако их результаты весьма противоречивы. Из данных калориметрических исследований неясно, как влияет ориентация на изменение температуры и теплоты плавления радиационно модифицированных образцов ПЭ. Возможно, это связано с тем, что не было исследований, проведенных параллельно на изотропных и ориентированных образцах ПЭ одной партии, ориентированные образцы имели, как правило, небольшую кратность вытяжки, а облучение обычно проводили до невысоких доз, так что величины определяемых эффектов оказывались сравнимыми с ошибкой измерений.

Цель настоящей работы – выяснение различий в характеристиках плавления изотропных и высокоориентированных образцов линейного ПЭ после облучения различными дозами ионизирующего излучения, вплоть до очень больших.

Исследовали пленки линейного ПЭ с $M_w=3 \cdot 10^4$ и показателем полидисперсности ~3. Изотропные образцы толщиной ~1 мм получали прессованием при 160° и давлении ~15 МПа с последующей закалкой в воде со льдом. Растворение проводили при 70° со скоростью 10 мм/мин, длина исходного образца 10 мм. Предельная кратность вытяжки λ достигала 30. Образцы ПЭ сравнительно низкой ММ были выбраны потому, что давали наиболее высокий модуль упругости и кратность вытяжки [8].

Изотропные и высокоориентированные образцы ($\lambda=25–30$) подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co при 25° в вакууме (мощность дозы ~1 Мрад/ч). После облучения запаянные ампулы прогревали при 100° в течение 1 ч с тем, чтобы ускорить гибель долгоживущих радикалов и предотвратить пострадиационное окисление. Максимальная поглощенная доза составляла 1500 Мрад, когда, согласно проведенному ранее структурному исследованию образцов этого ПЭ [9], наблюдаются существенные изменения не только в аморфных областях, но и в кристаллитах. Так, для ориентированных образцов было установлено, что продольный размер кристаллита монотонно уменьшается с ростом дозы облучения, а после облучения дозой > 1000 Мрад резко падает плотность кристаллитов.

С целью сопоставления выходов сшивания и деструкции цепей в изотропных и ориентированных образцах в зависимости от дозы облучения проводили измерение количества гель-фракции после экстракции *n*-ксилолом растворимой части в приборе Сокслета.

Процесс плавления изучали с помощью термоанализатора «Mettler TA 3000» с измерительной ячейкой DSC 20 при скорости нагревания $v_a=$

=5–20 К/мин. Образцы разрезали на мелкие части и заворачивали в тонкую алюминиевую фольгу. Навески составляли 0,5–1,5 мг. Определяли температуру начала плавления T_n , температуру пика плавления T_p и теплоту плавления $\Delta H_{пл}$. Температурная шкала и теплоты плавления были прокалиброваны по индию и олову. Ошибки при определении T_n , T_p и $\Delta H_{пл}$ составляли $\pm 5^\circ$, $\pm 1^\circ$ и ± 5 Дж/г соответственно.

На рис. 1 и 2 приведен ряд термограмм плавления изотропных и ориентированных пленок ПЭ, как исходных, так и облученных различными дозами. Видно, что с ростом дозы пики плавления уменьшаются по высоте, смещаясь в область более низких температур, особенно в случае ориентированных образцов. При дозах >500 Мрад пики расширяются преимущественно в низкотемпературную сторону, а в случае изотропных пленок – и в высокотемпературную. При дозах >1000 Мрад пик плавления имеет большое низкотемпературное плечо в виде размытого пика, особенно в случае неориентированных образцов. T_n после облучения образцов дозой 1500 Мрад снижается на $25–35^\circ$. Следует отметить, что при всех дозах облучения пики плавления ориентированных образцов более узкие и высокие, чем неориентированных.

Значения $\Delta H_{пл}$ и T_n в зависимости от дозы облучения представлены на рис. 3, а, б. Как $\Delta H_{пл}$, так и T_n уменьшаются с ростом дозы, однако характер их понижения для изотропных и ориентированных образцов различен, особенно в области доз <500 Мрад. Так, для изотропных облученных образцов значения $\Delta H_{пл}$ и T_n с дозой уменьшаются гораздо меньше, чем в случае ориентированных образцов. При дозах >500 Мрад наблюдается довольно синхронное падение этих величин для тех и других пленок.

Сопоставляя ориентированные и изотропные образцы, следует подчеркнуть, что $\Delta H_{пл}$ первых во всем интервале доз облучения превышают соответствующие значения $\Delta H_{пл}$ вторых. В то же время T_n ориентированных пленок падает столь резко, что уже при дозе 300 Мрад ориентированные образцы плавятся при более низкой температуре, чем изотропные, а начиная с 500 Мрад T_n у изотропных образцов на $5–7^\circ$ выше, чем у ориентированных.

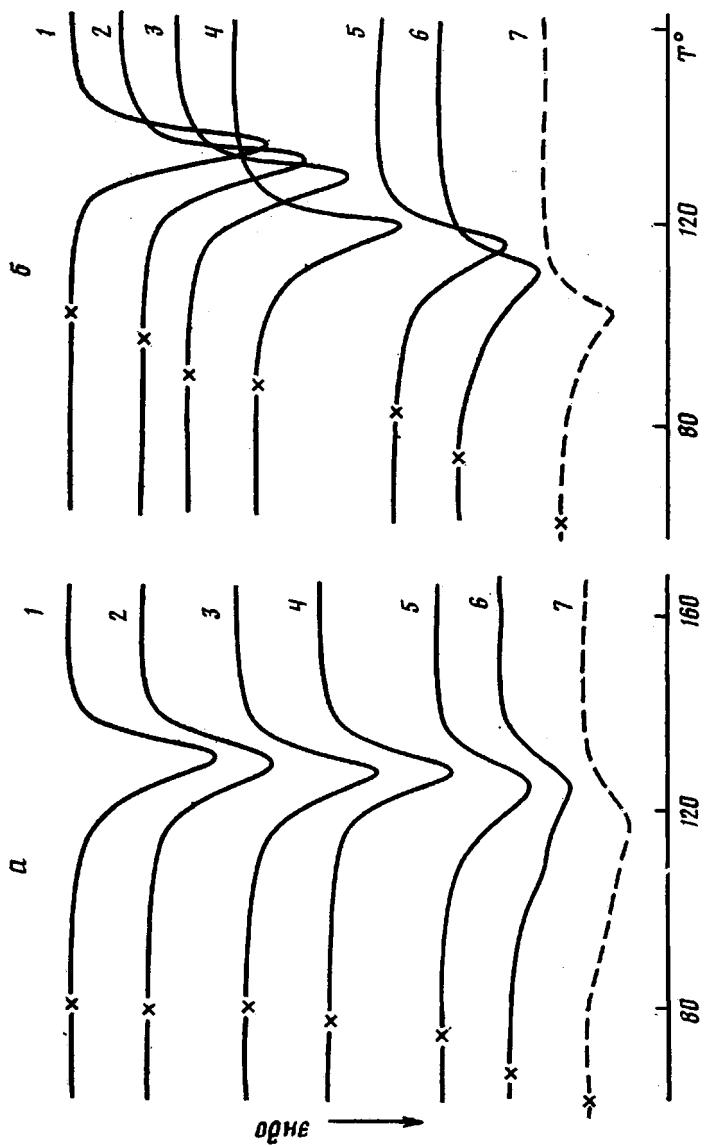
Зависимости $\Delta H_{пл}$ и T_n от дозы облучения сохраняются и в случае повторного плавления тех же образцов, закристаллизованных из расплава после первого плавления. Так, T_n изотропного образца, облученного дозой 1500 Мрад, выше, чем у повторно расплавленного бывшего до плавления ориентированным (рис. 1, кривые 7). Пики повторного плавления закристаллизованных из расплава облученных образцов более низкие и широкие, а T_n значительно ниже, чем при первом плавлении этих образцов.

Сопоставим полученные характеристики плавления образцов с выходом гель-фракции. На рис. 3, в представлено отношение количеств нерастворимой фракции в изотропных и ориентированных образцах n при различных дозах облучения. Из приведенных данных следует, что на ранних стадиях облучения выход гель-фракции в изотропных образцах в несколько раз больше, чем в ориентированных, причем области резкого падения n и быстрого снижения T_n в ориентированных образцах практически совпадают.

Очевидно, что представленные здесь зависимости в большей степени определяются конкурирующими радиационно-химическими процессами сшивания и деструкции цепей. Теория Чарлзби – Пиннера [10] по весовой доли растворимой фракции в облученных образцах позволяет оценить отношение числа разрывов основных цепей и сшивания. На рис. 4 приведены экспериментальные результаты в координатах уравнения

$$S + \sqrt{S} = \frac{G(s)}{2G(x)} + \frac{9,6 \cdot 10^5}{G(x)M_w D}$$

Рис. 4. Термограммы плавления изотропных (а) и ориентированных пленок ПЭ (б) необлученных (7) и облученных (1) при различных дозами 50 (2), 100 (3), 500 (4), 750 (5), 1500 (6), и 1500 Мрад (7, повторное плавление при $v_n = 20$ К/мин). Крестиком отмечена температура начала плавления T_n



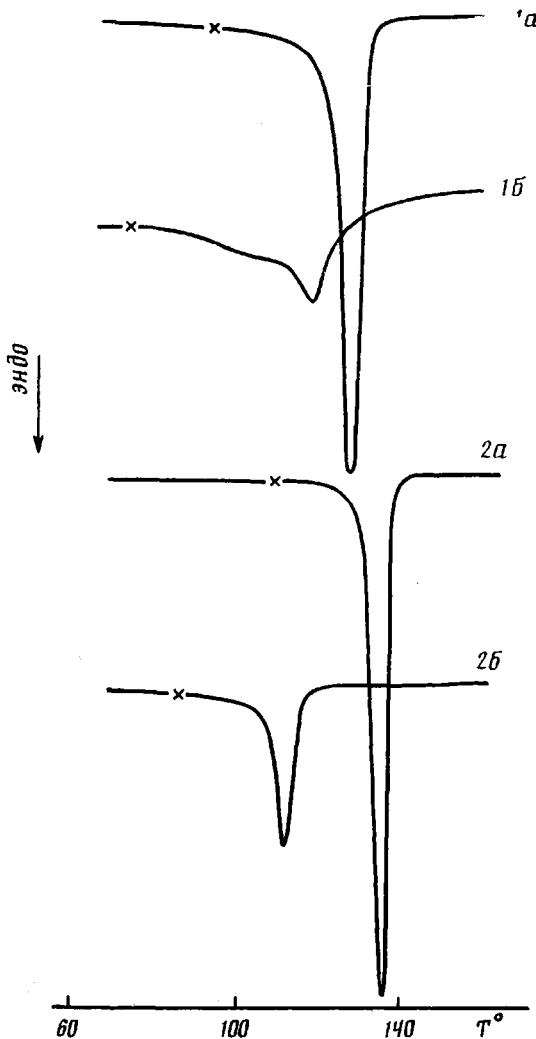


Рис. 2. Термограммы плавления изотропных (1) и ориентированных (2) пленок ПЭ необлученных (а) и облученных дозой 1500 Мрад (б) при $v_h=5$ К/мин

Здесь S — весовая доля растворимой фракции, $G(s)$ — число разрывов и $G(x)$ — количество сшивок цепей на 100 эВ поглощенной энергии, M_w — исходная средневесовая молекулярная масса, D — доза облучения в Мрад.

Экстраполируя экспериментальные зависимости к значению $S+\sqrt{S}=2$, определяем дозы гелеобразования D_g для обоих типов образцов. Они равны 6,4 и 4,7 Мрад для ориентированных и изотропных образцов соответственно. Поскольку эффективность сшивания обратно пропорциональна D_g , выход сшивания в ориентированных образцах существенно ниже, чем в изотропных.

Теория позволяет найти соотношение $G(s)/2G(x)$, экстраполируя экспериментальные зависимости к значению $1/D=0$. Если при бесконечно большой дозе $G(s)/2G(x)=0,2$ для ориентированных и изотропных образцов, то экстраполяция участков кривых при малых дозах облучения приводит к значениям $G(s)/2G(x)$ для изотропных образцов 0,84, а для ориентированных 1,76. Это означает, что в образцах обоих типов при облучении преобладает сшивание. Однако при небольших дозах вклад деструкции в ориентированных образцах вдвое больше по сравнению с изотропными. Принципиально важно, что отношение $G(s)/2G(x)$ для тех

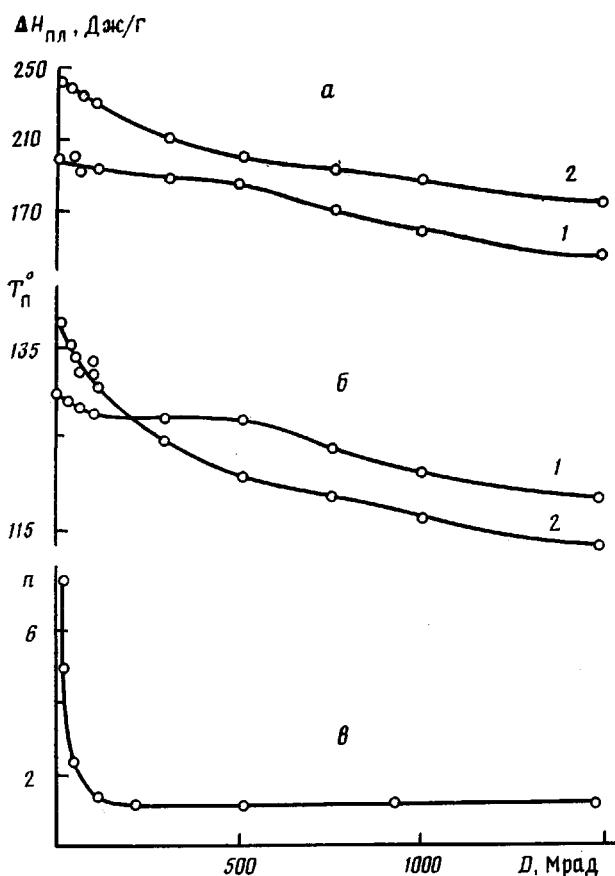


Рис. 3. Термопластика плавления (а), температура пика плавления при $v_n=20$ К/мин (б) и отношение содержания гель-фракции в изотропных и ориентированных образцах (в) в зависимости от поглощенной дозы излучения для изотропных (1) и ориентированных пленок ПЭ (2)

и других образцов сравнивается после облучения дозой 100–200 Мрад в той области, когда заканчивается резкий спад T_m в ориентированных образцах.

Представленные данные свидетельствуют об образовании в результате облучения радиационных дефектов, обусловленных процессами деструкции и сшивания и вызывающих характерные нарушения структуры образцов. Так, основной эффект воздействия облучения на структуру высокоориентированного ПЭ связан в работе [9] с разрушением протяженных линейных систем, состоящих из кристаллитов и соединяющих их выпрямленных проходных цепей в транс-конформации в аморфных областях [11]. Можно полагать, что разрушение линейных систем ориентированного ПЭ в значительной степени вызвано деструкцией выпрямленных проходных молекул, т. е. тех молекул, у которых подвижность подавлена и поэтому затруднено сшивание цепей. Это находится в согласии с приведенными выше данными. В изотропных образцах, где доля выпрямленных проходных молекул в аморфных областях значительно меньше, чем в ориентированных, деструкция на первых стадиях облучения протекает в меньшей степени, а более интенсивно идет сшивание, особенно в обладающих достаточной сегментальной подвижностью и повышенным свободным объемом неупорядоченных областях полимера [14, 15].

В результате деструкции цепей при облучении количество выпрямленных проходных молекул, сдерживающих плавление, резко снижается,

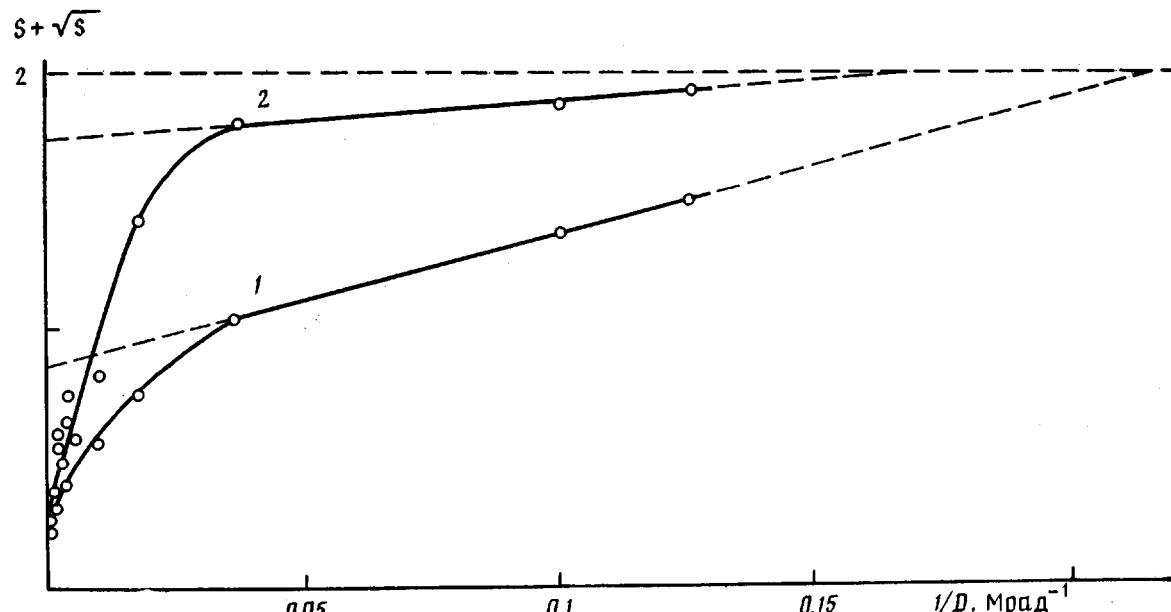


Рис. 4. Зависимость $S + \sqrt{S}$ от обратной дозы для изотропных (1) и ориентированных образцов ПЭ (2)

что и приводит к большему падению температуры плавления в ориентированных образцах по сравнению с изотропными при относительно невысоких дозах облучения (<100–200 Мрад). При больших дозах облучения, когда проходные цепи в значительной мере оказываются разорванными, а процессы деструкции и сшивания происходят с одинаковым выходом для изотропных и ориентированных образцов, резкий спад T_g заканчивается и наблюдается довольно синхронное уменьшение температуры плавления с дозой облучения для образцов обоих типов.

С термодинамической точки зрения в понижении T_g может вносить вклад повышенная плотность свободной энергии торцевых граней кристаллитов σ_e в результате образования поперечных сшивок в аморфных областях облученных образцов. В ориентированных образцах, в которых сшивание должно сопровождаться возникновением больших напряжений, например вследствие образования сильно напряженных петель, следует ожидать увеличения σ_e и, следовательно, большего падения T_g по сравнению с изотропными образцами [17].

Очевидно, что на снижение T_g может влиять и дефектность кристаллитов. Однако результаты показывают (рис. 3, а, б), что это влияние менее значительно по сравнению с влиянием изменения строения аморфных областей.

Поскольку наблюдавшееся монотонное уменьшение $\Delta H_{пл}$ с дозой симбатно уменьшению плотности элементарной ячейки [9], можно заключить, что понижение $\Delta H_{пл}$ связано с образованием радиационных дефектов в кристаллитах.

Таким образом, из сопоставления наблюдаемых зависимостей T_g и $\Delta H_{пл}$ от дозы облучения для изотропных и ориентированных образцов ПЭ можно сделать вывод, что температура плавления образцов зависит в значительной степени от строения аморфных областей, будучи связанной с числом выпрямленных проходных цепей во внутрифибриллярных аморфных областях и с величиной σ_e , а $\Delta H_{пл}$ – прежде всего функция дефектности кристаллитов.

В заключение отметим, что воздействие ионизирующего излучения, приводя к изменению структурных и теплофизических характеристик исследуемых образцов, является эффективным методом сравнительного изучения их структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vaughan A. S., Ungar G., Basset D. C., Keller A. // Polymer. 1985. V. 26. № 5. P. 726.
2. Ungar G., Keller A. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1273.
3. Grubb D. T. // J. Mater. Sci. 1974. V. 9. P. 1715.
4. Kamel J., Finegold L. // Radiat. Phys. and Chem. 1985. V. 26. № 6. P. 685.
5. L. Zhan-Jun, Marovic V., Silverman J. // Radiat. Phys. and Chem. 1985. V. 25. № 1–3. P. 367.
6. Perkins W. G., Stannett V. T., Porter R. S. // Polymer Engng Sci. 1978. V. 18. № 6. P. 527.
7. Peterlin A., Meinel G. // J. Polymer Sci. B. 1965. V. 3. № 9. P. 783.
8. Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Бакеев Н. Ф. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2815.
9. Зубов Ю. А., Тихомиров В. С., Чвалун С. Н., Турецкий А. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1202.
10. Charlesby A., Pinney S. H. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1959. V. 249. P. 367.
11. Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Чичагов А. В., Аудов В. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.
12. Сирота А. Г., Верховец А. П., Утевский Л. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 806.
13. Dijkstra D. J., Pennings A. J. // Polymer Bull. 1987. V. 17. P. 505.
14. Shinde A., Salovey R. // J. Polymer Sci. A-2. 1985. V. 23. № 8. P. 1681.
15. Kawai T., Keller A., Charlesby A., Ormerod M. G. // Philos. Mag. 1965. V. 12. P. 657.
16. Pattel G., Keller A. // J. Polymer. Sci. A-2. 1975. V. 13. № 2. P. 303.
17. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. С. 551.