

УДК 541(15 + 64):539.3

ТЕМПЕРАТУРНОЕ РАСШИРЕНИЕ РЕШЕТКИ ПРЕДЕЛЬНО ВЫТЯНУТОГО ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ОБЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ ДОЗАМИ γ -РАДИАЦИИ

© 1993 г. А. А. Турацкий, С. Н. Чвалун, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев

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

103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 25.09.92 г.

Исследованы изменения параметров кристаллической решетки при нагревании предельно вытянутых образцов линейного ПЭ, облученных различными дозами γ -радиации. В случае облучения дозой $D \geq 500$ Мрад при температурах, близких к температуре плавления кристаллитов, возбуждаются поперечные колебания макромолекулярных цепей, приводящие к резкому увеличению параметра a кристаллической решетки. При этом, несмотря на выполнение необходимого для существования

гексагональной фазы отношения параметров $a : b = \sqrt{3}$, фазового перехода к гексагональной упаковке не происходит. При высоких дозах поглощенной радиации обнаружено изменение знака коэффициента теплового расширения параметра c . Отмеченные экспериментальные результаты объяснены наличием в кристаллитах сильно облученных образцов значительного числа поперечных химических связей.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1 - 3] было показано, что при облучении γ -квантами предельно вытянутых образцов ПЭ сшивание в кристаллической фазе полимера начинается уже при относительно невысоких дозах поглощенного излучения D . Образующиеся химические связи существенно нарушают исходную кристаллическую упаковку макромолекул в образце. Так, методом рентгеновской дифракции в больших углах установлено заметное изменение объема элементарной ячейки преимущественно вследствие роста параметра a [1], увеличение количества дефектов второго рода [2] и рост кажущегося модуля упругости кристаллитов из-за более равномерного распределения нагрузки [3]. Очевидно, что процессы сшивания соседних сегментов макромолекул и разрыхление упаковки должны противоположным образом влиять на характер теплового движения цепей в упорядоченной фазе. Поэтому представлялось интересным с помощью измерения коэффициентов теплового расширения решетки облученных образцов проследить за изменением характера молекулярных движений по мере роста дозы поглощенного излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали линейный ПЭ с $M_w = 3.0 \times 10^4$. Из него плавлением полимеризата под давлением с последующей закалкой готовили изотропные пленки, которые одноосно растягивали при 70°C до предельно возможной кратности, составляв-

шей 25 - 30. Полученные образцы облучали с помощью источника ^{60}Co в откаченных ампулах. Подробное изложение методики приготовления и облучения образцов приведено в работе [1].

Рентгенографические измерения проводили на установке ДРОН-2, снабженной температурной приставкой; ошибка поддержания температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$. Использовали CuK_α -излучение, монохроматизированное асимметрично изогнутым кристаллом кварца. Зависимость параметров a и b от температуры T определяли из изменений угловых положений рефлексов 110, 200 и 020. Оказалось, что в ориентированных образцах, облученных дозами $D \geq 500$ Мрад быстрое увеличение d_{200} при достаточно высоких T приводит к слиянию экваториальных рефлексов 110 и 200, и корректное определение a и b из угловых положений $2\theta_{110}$ и $2\theta_{200}$ становится невозможным. В связи с этим параметры ячейки для каждой температуры рассчитывали также из угловых положений рефлексов 020 и 110, причем расхождения результатов расчета a и b по двум разным парам рефлексов для T , при которых на дифрактограмме рефлекс 200 мог быть четко выделен, не превышали ошибки измерений.

Зависимость параметра решетки c от температуры определяли из изменений углового положения рефлекса 002. Ошибка измерения параметров a и b составляла $\pm 0.01 \text{ \AA}$, параметра c $\pm 0.001 \text{ \AA}$. Ориентированные образцы нагревали как в свободном состоянии, так и при фиксированной длине. При этом изменения исследуемых параметров в исходном необлученном и облучен-

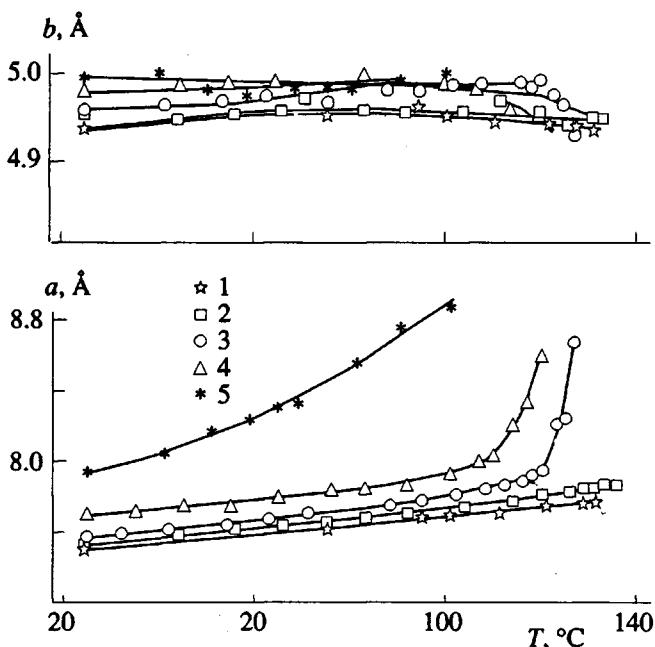


Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки ПЭ a и b от температуры для исходного ориентированного образца (1), а также ориентированных образцов, облученных дозами 60 (2), 500 (3), 1000 (4), 1670 Мрад (5).

ном дозой 60 Мрад образцах были практически одинаковы, что можно объяснить слабой эффективностью закрепления концов образца из-за низкой молекулярной массы полимера и малого числа зацеплений и радиационных сшивок между макромолекулами. В случае образцов, облученных высокой дозой, фиксирование концов пленки заметно влияет на характер изменения параметра a и усиливает рост a . Для сравнения изучали температурные зависимости a и b в изотропных образцах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости параметра a от T для исходного и облученных разными дозами ориентированных образцов приведены на рис. 1. Видно, что нагревание исходных и облученных образцов сопровождалось значительным ростом параметра a . Его изменение от T для исходного образца и образца, облученного дозой 60 Мрад, хорошо аппроксимируется прямой, и коэффициент линейного расширения β_a составляет $3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, что согласуется с литературными данными для ориентированного ПЭ [4].

Для образцов, облученных дозой 500 и 1000 Мрад, увеличение a до $T = 110^\circ\text{C}$ также имеет линейный характер с такой же величиной β_a , однако дальнейший разогрев этих образцов приводит к резкому росту параметра a . Неизменность β_a с дозой при $T \leq 110^\circ\text{C}$ означает, что образующиеся при облучении сшивки в кристаллитах, направ-

ленные приблизительно вдоль оси а элементарной ячейки [2], не влияют на амплитуду активных при данной температуре колебаний, ангармонизм которых обеспечивает расширение решетки в указанном направлении. Такими колебаниями являются торсионные колебания вокруг оси макромолекулы ПЭ [5]. По-видимому, тот факт, что β_a остается неизменным несмотря на увеличение числа поперечных химических связей с повышением дозы до 1000 Мрад, связан с небольшим числом сшивок и высокой гибкостью цепи ПЭ: цепь уже через несколько звеньев не чувствует локальной заторможенности, обусловленной сшиванием с соседней макромолекулой.

Наблюдаемое в облученных дозой 500 и 1000 Мрад образцах резкое увеличение a при температурах, близких к $T_{\text{пп}}$ [6], может быть вызвано возбуждением новой моды поперечных колебаний – изгибов в плоскости цепи ПЭ [5]. Резкий рост величины β_a начинается при достижении параметром a величины 7.90 \AA , что при слабом изменении параметра b соответствует площади поперечного сечения на одну цепь 18.55 \AA^2 . Таким образом, можно предположить, что поперечные колебания цепей в решетке возбуждаются при достижении некоторой критической величины свободного объема. С этой точки зрения отсутствие эффекта резкого увеличения β_a в исходном и облученном дозой 60 Мрад образцах связано с тем, что параметр a в них не достигает критического значения во всем температурном интервале. Очевидно, что при одинаковом во всех образцах значении β_a на начальной стадии нагревания фактором, определяющим возможность возникновения поперечных изгибных колебаний, становится параметр a при $T_{\text{комн}}$, поэтому в образце, облученном дозой $D = 1000$ Мрад они возбуждаются при более низкой температуре по сравнению со случаем $D = 500$ Мрад, а в образце, облученном максимальной дозой, возбуждены вместе с торсионными колебаниями уже при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены также зависимости $b(T)$ для ориентированных образцов. Видно, что они антибатны зависимостям параметра a , но величина относительного изменения существенно меньше. Аналогичное сокращение b при нагревании в ориентированных образцах ПЭ обнаружили и в работах [7 - 9].

Известно, что плавлению кристаллитов ПЭ в ряде случаев предшествует фазовый переход из ромбической (r -фазы) в высокоэнтропийную рыхлую фазу, характеризующуюся гексагональной укладкой осей макромолекул (g -фазу) в плоскости (ab). Эта фаза интересна как промежуточное агрегатное состояние между кристаллическим и аморфным, поэтому ее исследованию посвящено достаточно много работ. Термодинамические причины возникновения высокоэнтропийной рыхлой фазы исследовали в работе [10], а

переход наблюдали в сверхвысокоориентированных матах монокристаллов [8], высокопрочных волокнах, спрятанных из геля [9], неориентированных образцах линейного ПЭ, облученных большими дозами γ -радиации [11] и в смесях ПЭ с ПП [12]. Следует отметить, что общей чертой для этих случаев является возможность возникновения достаточной сегментальной подвижности в цепях при нагревании в сочетании с сохранением неизменным направления осей макромолекул. Для возникновения гексагональной фазы в ПЭ необходимо выполнение следующих условий: отношение параметров $a : b = \sqrt{3}$ ($d_{110} = d_{200}$), а проекции макромолекул на плоскость (ab) эквивалентны [13]. При таком переходе картина дифракции заметно изменяется — пропадают сильные рефлексы 110 и 200 р-фазы, и в меньших углах дифракции появляется рефлекс 100 г-фазы.

В исследуемых нами ориентированных образцах ситуация заметно отличается. На рис. 2 приведены зависимости d_{110} и $d_{200}(T)$ для ориентированных исходного и облученных образцов. Видно, что начиная с $D = 500$ Мрад эти межплоскостные расстояния при некоторой температуре сравниваются, т.е. выполняется геометрическое соотношение, необходимое для появления псевдогексагональной упаковки. При этом площадь, приходящаяся на одну макромолекулу в поперечном сечении кристаллита, составляет 19.4 \AA^2 , что несколько ниже соответствующих величин для высокобарической фазы и псевдогексагональной фазы в ориентированном ПЭ [11]. При дальнейшем нагревании зависимость $d_{110}(T)$ остается непрерывной, а на дифрактограммах не наблюдало появления новых рефлексов.

На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов, облученных дозой 1000 Мрад, полученные при различных температурах. Видно, что по мере роста температуры происходит смещение рефлекса 200 в сторону меньших углов и уменьшение его интенсивности вследствие тепловых колебаний. Однако вплоть до 105°C рефлекс 200 можно выделить на дифрактограмме и измерить величину d_{200} непосредственно из его углового положения. При более высокой температуре параметр a определяли из углового положения рефлексов 110 и 020. Как видно из рис. 2, определенная таким образом величина d_{200} даже превосходит значение d_{110} . Обнаруженное относительное изменение угловых положений рефлексов 110 и 200 подтверждается характером зависимости интенсивности этих рефлексов от температуры.

На рис. 4 приведено изменение интенсивности рефлексов 110 и 200 для исходного и облученного дозой 1000 Мрад образцов по мере повышения температуры, при которой достигается равенство величин d_{110} и d_{200} , наблюдается рост I_{110} , причем величина данного рефлекса неплохо совпадает с экстраполи-

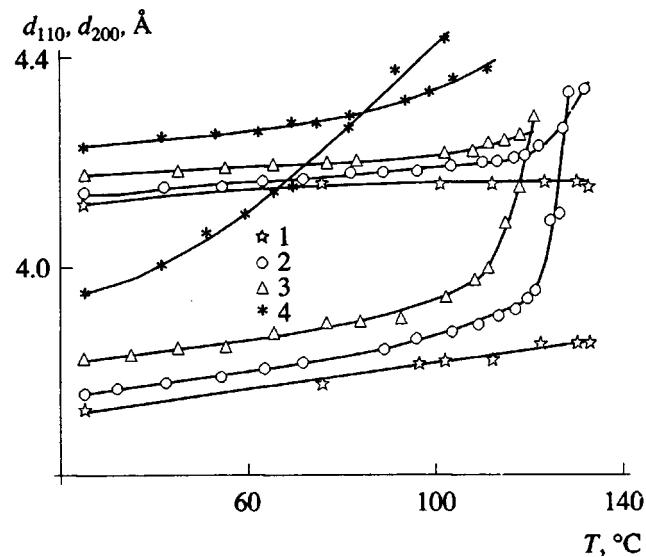


Рис. 2. Зависимость межплоскостных расстояний d_{110} и d_{200} от температуры для исходного ориентированного образца (1) и ориентированных образцов, облученных дозами 500 (2), 1000 (3), 1670 Мрад (4).

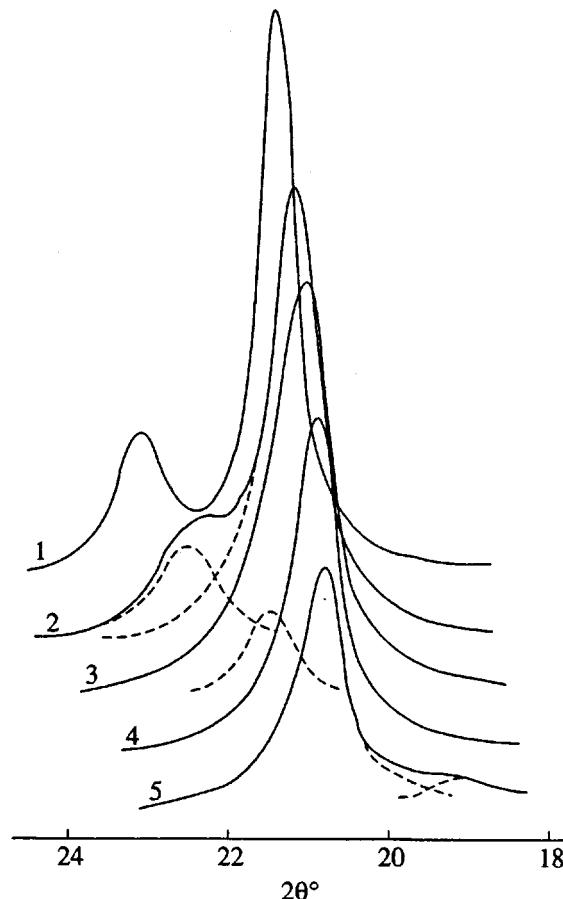


Рис. 3. Дифрактограммы ориентированного образца, облученного дозой 1000 Мрад, полученные при 25 (1), 81 (2), 103 (3), 112 (4), 119°C (5).

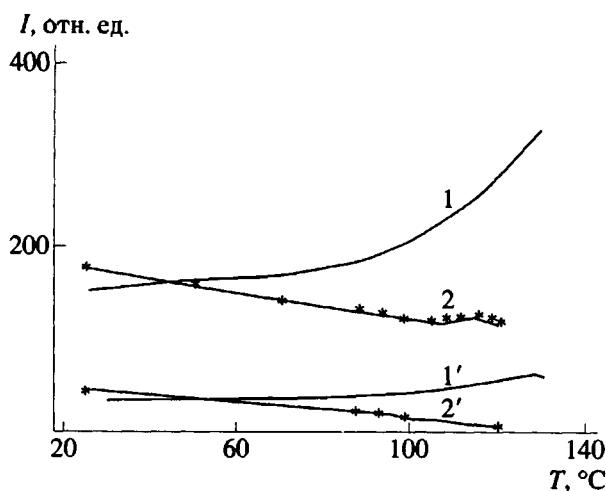


Рис. 4. Зависимость интенсивности в максимуме рефлексов 110 (1, 2) и 200 (1', 2') от температуры в ориентированных образцах – исходном (1, 1') и облученном дозой 1000 Мрад (2, 2').

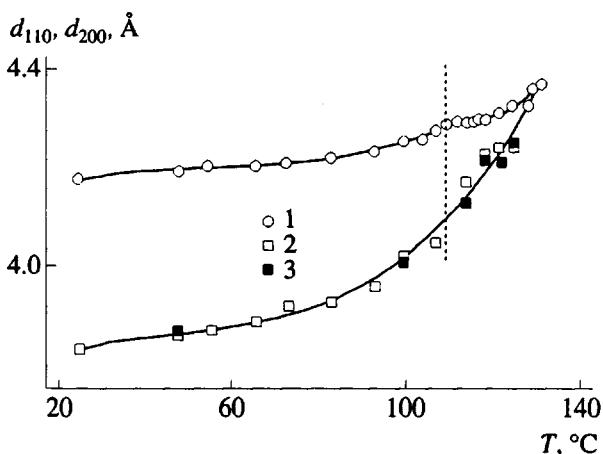


Рис. 5. Зависимость межплоскостных расстояний d_{110} и d_{200} от температуры в изотропном образце, облученном дозой 1000 Мрад: 1 – d_{110} ; 2 – d_{200} , полученное из измерений $2\theta_{200}$; 3 – d_{200} , полученное из измерений $2\theta_{110}$ и $2\theta_{020}$. Вертикальной штриховой линией отмечена температура, при которой появляется новый рефлекс с $2\theta_{max} = 33.8^\circ$.

рованными на эту область T значениями I_{200} . При дальнейшем повышении температуры вплоть до 120°C (рис. 3) на крыле рефлекса 110 и со стороны меньших углов $\sim 19.5^\circ$ появляется плечо, соответствующее, по нашему мнению, аморфному гало.

Более четко отсутствие фазового перехода от орторомбической к гексагональной ячейке подтверждается из анализа картины дифракции в угловом диапазоне от 30° до 40° . В этой области углов в исследованном температурном интервале присутствуют кроме рефлекса 020 лишь рефлексы 210, 120 и 310, характерные для ромбической

упаковки, причем их угловые положения с хорошей точностью соответствуют вычисленным из параметров a и b , полученных из d_{110} и d_{200} р-фазы. В указанной области углов 2θ отсутствует рефлекс 110 гексагональной ячейки ПЭ [11]. Кроме того, на термограмме нагревания исследуемых образцов во всем диапазоне доз облучения наблюдали синглетный пик плавления [6].

В противоположность этому эндотерма плавления неориентированного образца исследуемого ПЭ, облученного дозой 1000 Мрад, имеет заметное плечо со стороны низких температур [6], что может быть связано с фазовым переходом от орторомбической к гексагональной упаковке. По этой причине было проведено рентгенографическое изучение температурного поведения неориентированного ПЭ, облученного дозой 1000 Мрад. На рис. 5 приведены зависимости межплоскостных расстояний d_{110} и d_{200} от температуры. Значительный рост параметра a с увеличением температуры и в этом случае приводит к тому, что при $T \geq 100^\circ\text{C}$ рефлексы 200 и 110 на дифрактограмме сближаются, и для определения d_{200} либо выделяли рефлекс 200 из интенсивного рефлекса 110, либо использовали угловое положение другой пары рефлексов – 110 и 020 (рис. 5). Следует отметить, что при 110°C наблюдали скачок в зависимости $d_{110}(T)$. При дальнейшем повышении температуры на крыле рефлекса 110 со стороны меньших углов появляется заметный наплыв, вероятно, связанный с развитием аморфного гало.

В то же время изменение дифракционной картины в угловом диапазоне 2θ от 30° до 40° указывает на протекание фазового перехода. Так, при $T = 110^\circ\text{C}$ в этой области углов дифракции возникает новый рефлекс с максимумом при $2\theta = 33.82^\circ$ и интенсивностью меньшей, чем рефлекса I_{020} . Если предположить, что указанный рефлекс является рефлексом 110 г-фазы, то для известного для нее соотношения можно рассчитать $d_{100} = d_{110}\sqrt{3} = 4.59 \text{ \AA}$. При этом площадь поперечного сечения, приходящаяся на одну цепь, составила 24.2 \AA^2 , что больше максимальной известной величины 22.5 \AA^2 [12]. Тот факт, что рефлекс 100 гексагональной фазы на дифрактограмме не проявляется, связан, по нашему мнению, с его слабой интенсивностью по сравнению с рефлексом 110 сохранившейся р-фазы, имеющим широкую “подошву”, а также с появлением аморфной составляющей картины рассеяния. Такое соотношение интенсивностей рефлексов двух фаз свидетельствует о том, что количество новой фазы в образце невелико. Кристаллические рефлексы р-фазы сохраняются на дифрактограмме вплоть до 131°C , что заметно выше температуры пика плавления этого образца, равной 120°C [6]. Это может быть связано с возникновением при облучении

сшитой упорядоченной фазы, имеющей более высокую по сравнению с остальными кристаллитами образца температуру плавления.

Таким образом, можно предположить, что в изотропных облученных пленках небольшая часть материала при нагревании переходит в псевдогексагональную фазу. В ориентированных образцах такого перехода обнаружено не было. Это различие в поведении может быть обусловлено особенностями строения кристаллических областей указанных образцов. Сшивание в неориентированном ПЭ происходит преимущественно в аморфной фазе и на складчатых поверхностях кристаллитов, и только при больших дозах поглощенного излучения оно имеет место и в кристаллическом ядре ламелей. В ориентированных образцах из-за наличия в кристаллической фазе кинк-дефектов сшивание уже с начальных стадий облучения происходит и в ее объеме.

По этой причине при нагревании изотропных образцов в цепях, зафиксированных преимущественно около поверхностей ламелей, могут возбуждаться ротационные колебания, необходимые для появления гексагональной фазы. В ориентированных образцах их подвижность ограничена сшивками, распределенными по всей длине, что и делает невозможным переход в псевдогексагональную фазу. Возрастающая тепловая энергия сшитой макромолекулы в ориентированных облученных образцах реализуется в виде попечных изгибных колебаний, и усредненная во времени форма цепи не является цилиндрической, что необходимо для гексагональной укладки цепей.

Интересно отметить, что величина β_a в ориентированных образцах, облученных дозой 500, 1000 и 1670 Мрад, после достижения параметром a критического значения составляет 1.56×10^{-2} , 7.8×10^{-3} и $2.46 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Последние два значения характерны для скорости увеличения параметра a псевдогексагональной упаковки, рассчитанной в работах [8, 11], а первое значительно их превышает. Такое уменьшение величины β_a с повышением дозы можно объяснить заторможенностью попечных колебаний из-за увеличения числа сшивок. В работе [14] при исследовании теплового расширения решетки полизифирэфиркетона также был сделан вывод об уменьшении β по мере роста межцепного взаимодействия.

Отметим, что в отличие от высокоориентированных необлученных образцов, в которых при нагревании наблюдали переход из ρ -в γ -фазу [8, 9, 12], в исследуемых нами предельно вытянутых необлученных образцах данный переход обнаружен не был. По-видимому, это является следствием относительно низкой M_w полимера – из-за малого числа физических зацеплений отсутствуют препятствия для сворачивания цепи при плавлении. В работе [15] показано, что и в сверхвысо-

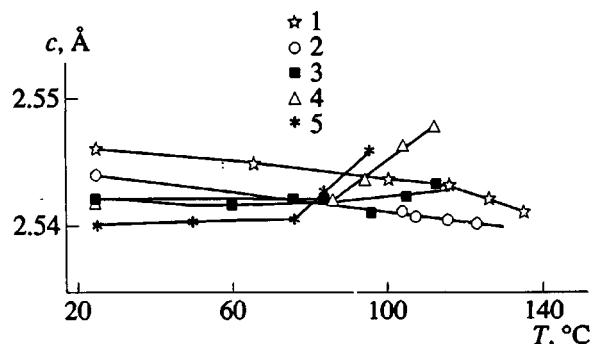


Рис. 6. Зависимость параметра c от температуры. 1 – исходный образец; 2 – 5 – образцы, облученные дозой 500 (2), 1000 (3, 4) и 1670 Мрад (5). 3 – с нагреванием в свободном состоянии, 4 – при фиксированной длине.

комолекулярных образцах ПЭ при кратности вытяжки 25, что составляет приблизительно четверть от максимально достижимой, гексагональная фаза существует в течение ~ 30 с, после чего макромолекулы сворачиваются. Можно предположить, что и в наших исходных ориентированных образцах гексагональная фаза является короткоживущей.

На рис. 6 представлены температурные зависимости параметра c , характеризующие изменение проекции длины связи C–C при нагревании. Видно, что при $D = 0$ и 500 Мрад величина c с ростом температуры уменьшается, причем при температурах от комнатной до 120°C значение $\beta_c = -1.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что хорошо согласуется с литературными данными [4, 8, 9]. Известно, что отрицательный коэффициент расширения вдоль оси c обусловлен анизотропией строения макромолекулы и является следствием тепловых попечных колебаний. Отрицательное и приблизительно одинаковое по величине значение β_c наблюдали при нагревании многих линейных полимеров [16]. На рис. 6 видно, что зависимость $c(T)$ для образцов с $D = 1000$ и 1670 Мрад имеет иной характер, причем для первого образца эксперимент проводили как в изометрическом ($\beta_c \approx 0$), так и в свободном ($\beta_c = +2.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) состояниях.

Нулевой или положительный коэффициент теплового расширения решетки ПЭ вдоль оси c можно получить из модели, предложенной в теоретической работе [17]. Расчет по этой модели показывает, что для подавления отрицательного теплового расширения в данном направлении необходимо увеличить константу силового взаимодействия между соседними цепями на порядок по сравнению с ван-дер-ваальсовым. Такое эффективное усиление взаимодействия обеспечивается сшиванием каждого 30–50 атома углерода в основной цепи полимера. Итак, по мере роста дозы

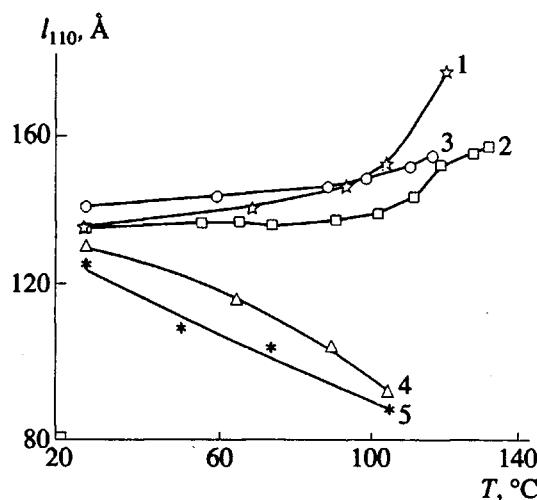


Рис. 7. Зависимость размера кристаллита l_{110} от температуры для исходного ориентированного образца (1) и ориентированных образцов, облученных дозами 60 (2), 500 (3), 1000 (4), 1670 Mrad (5).

поглощенного излучения в кристаллической фазе ориентированного полимера происходит увеличение числа поперечных связей С–С, в результате чего анизотропия свойств уменьшается; это находит отражение в изменении знака β_c .

На рис. 7 показаны зависимости поперечного размера кристаллита l_{110} от T для образцов, облученных различными дозами. Видно, что при $D = 0, 60$ и 500 Мрад с повышением T поперечный размер кристаллита увеличивается, причем по мере роста дозы это повышение становится слабее. Снова отметим влияние уже относительно небольших D на этот процесс. Увеличение поперечного размера кристаллитов при отжиге связано с рекристаллизационными процессами или уменьшением дефектности решетки, следовательно, указанные процессы в образцах, подвергнутых начальным дозам облучения (≤ 500 Мрад), подавляются, в частности из-за того, что аморфная фаза полимера сшита и рекристаллизация затруднена. Более того, из приведенного рисунка видно, что значение l_{110} , полученное из линейной полуширины соответствующего рефлекса, в сильно облученных образцах падает по мере роста температуры. По-видимому, это связано с тем, что дефектные поверхности кристаллитов начинают плавиться уже при относительно невысоких температурах, о чем также свидетельствует появление аморфного гало, наблюдаемое при нагревании задолго до температуры, отвечающей максимуму эндотермы плавления данных образцов.

Таким образом, радиационные сшивки между макромолекулами кристаллической фазы заметно изменяют характер их тепловых колебаний. По мере увеличения поглощенной дозы расшире-

ние решетки приводит к тому, что при нагревании поперечные колебания цепей могут возбуждаться при все более низкой температуре. В то же время ротационная подвижность цепей ограничивается сшивками и гексагональная фаза в образце не возникает. При максимальной дозе облучения ориентированный образец из-за большого числа разрывов основных цепей и заметного поперечного сшивания представляет собой трехмерную систему, в которой практически отсутствует анизотропия взаимодействия между составляющими его атомами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зубов Ю.А., Чвалун С.Н., Тихомиров В.С., Турецкий А.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1202.
- Турецкий А.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2402.
- Чвалун С.Н., Турецкий А.А., Тихомиров В.С., Зубов Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2350.
- Kobayashi J., Keller A. // Polymer. 1970. V. 11. N. 1. P. 114.
- Дадобаев Г., Слуцкер А.И. // Физика твердого тела, 1981. Т. 23. № 8. С. 1936.
- Зубов Ю.А., Селихова В.И., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 687.
- Swan P.R. // J. Polym. Sci. 1962. V. 56. P. 403.
- Чвалун С.Н., Бессонова Н.П., Константинопольская М.Б., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 6. С. 1418.
- Murthy N.S., Correale S.T., Kavesh S. // Polym. Commun. 1990. V. 31. P. 50.
- Vaughan A.S., Ungar G., Basset D.C., Keller A. // Polymer. 1985. V. 26. N. 5. P. 726.
- Ungar G., Keller A. // Polymer. 1980. V. 21. N. 11. P. 1273.
- Антипов Е.М., Купцов С.А., Попов В.П., Павлов С.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 466.
- Thomas E.L., Sass S.L. // Makromol. Chem. 1973. B. 164. P. 333.
- Choy C.L., Leung W.P., Nakafuka C. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1990. V. 28. N. 11. P. 1965.
- N.A.J.M. van Aerle, Lemstra P.J., Braam A.W.M. // Polym. Commun. 1989. V. 30. N. 1. P. 7.
- Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
- Chen F.C., Choy C.L., Wong S.P., Young K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 21. N. 6. P. 971.

Thermal Expansivity of Highly-Stretched Linear Polyethylene with Extended Chains Irradiated with Different Doses of γ -rays

A. A. Turetskii, S. N. Chvalun, Ya. A. Zubov, and N. F. Bakeev

Abstract – Temperature behavior of crystal lattice parameters of highly-stretched samples of linear polyethylene with extended chains irradiated with different doses of γ -rays was studied. It was found that transverse vibrations of macromolecular chains are excited at irradiation doses $D \geq 500$ Mrad and temperatures close to the melting temperature of the crystallites. These vibrations cause a sharp increase in the lattice parameter a .

As a result, no phase transition to the hexagonal packing occurs although the condition $a : b = \sqrt{3}$, which is necessary for the existence of this phase, is fulfilled. It was shown that the thermal expansivity of the lattice parameter c changes its sign at high irradiation doses. These results are explained by the presence in the crystallites of samples irradiated with large doses of a considerable number of intermolecular chemical bonds.