

УДК 541(15+24+64):539.2

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ¹

© 2001 г. В. И. Селихова, В. С. Тихомиров, М. А. Щербина, Е. А. Синевич, С. Н. Чвалун

Государственный научный центр Российской Федерации

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

103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 30.03.2000 г.

Принята в печать 21.06.2000 г.

Методами рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены структурные превращения, происходящие при воздействии ионизирующей радиации на изотропные и высокоориентированные образцы линейного ПЭ низкой и средней ММ. Обнаружено, что изменение при облучении ряда структурных и физических характеристик отличается для образцов различной ММ и определяется конкурирующими радиационно-химическими процессами сшивания и деструкции цепей. Причиной различного соотношения выходов сшивания и деструкции цепей в ориентированных образцах является разное количество внутри- и межфибриллярных аморфных областей в ПЭ различной ММ. В образцах средней ММ, где существенно больше доля межфибриллярных аморфных прослоек по сравнению с низкомолекулярным ПЭ, определяющим является вклад радиационного сшивания. В образцах низкой ММ, содержащих мало межфибриллярной аморфной фазы, при облучении отчетливо проявляются эффекты, связанные с деструкцией проходных напряженных макромолекул во внутрифибриллярных аморфных областях.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение действия ионизирующего излучения на структуру и свойства полимеров важно как для выбора оптимальных режимов их радиационной модификации, так и для оценки эксплуатационной стойкости материалов в радиационных полях. Несмотря на многочисленные работы о действии ионизирующего излучения на структуру и свойства ПЭ [1–11], результаты отдельных авторов весьма противоречивы. Полагаем, это связано с тем, что при изучении действия радиации использовали образцы ПЭ с различной надмолекулярной структурой и молекулярными характеристиками. В связи с этим до сих пор один из основных вопросов радиационной химии полимеров – вопрос о локализации процессов сшивания и деструкции в облучаемом ПЭ является дискуссионным.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33422a).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).

Из большинства работ следует, что под действием радиации в первую очередь изменяется аморфная фаза. Вместе с тем, ориентированные образцы блочного ПЭ различной ММ обладают сложным гетерогенным строением аморфных областей [12–16]. В них наряду с внутрифибриллярными аморфными прослойками имеется значительная доля межфибриллярных аморфных областей, разделяющих смежные микрофибриллы, доля которых заметно увеличивается по мере роста ММ [14]. Надмолекулярная структура образцов с невысокой ($\sim 3 \times 10^4$) ММ хорошо описывается моделью гладкой фибриллы с аморфной фазой, полностью сосредоточенной внутри фибриллы между кристаллитами. В высокоориентированном состоянии большинство сегментов в ней находятся в выпрямленном состоянии в *транс*-конформации и хорошо ориентированы. Плотность этой фазы лишь немного ниже кристаллической. В образцах ПЭ большей ММ наряду с внутрифибриллярными имеются также межфибриллярные аморфные области, характеризующиеся более низкой плотностью, несовершенной ориентацией молекуляр-

ных цепей и большим содержанием гомо-конформеров. Более того, строение внутрифибрillярных аморфных областей существенно отличается в образцах различной ММ [13]. Поэтому можно ожидать, что облучение изотропных и ориентированных образцов ПЭ различной ММ будет сопровождаться разными эффектами. Результаты сравнительного исследования действия радиации на изотропные и высокоориентированные образцы линейного ПЭ различной ММ представлены ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе провели сравнительное исследование структуры и физических свойств изотропных и высокоориентированных облученных пленок линейного ПЭ низкой (ПЭ-1, $M_w = 3 \times 10^4$) и средней (ПЭ-2, $M_w = 3 \times 10^5$) ММ с приблизительно одинаковым показателем полидисперсности $M_w/M_n \sim 3$.

Изотропные образцы толщиной 0.3–1.0 мм готовили прессованием реакторного порошка ПЭ при 160°C и давлении 15 МПа с последующей закалкой в воде со льдом. Высокоориентированные образцы ПЭ-2 получали растяжением исходных пластин при 100°C до предразрывного состояния. При этом кратность вытяжки λ составляла ~25. Для достижения предельной кратности вытяжки (25–30) образцов ПЭ-1 растяжение пластин проводили при 65°C. Значения λ определяли по меткам, нанесенным на образец. Характеристики образцов и подробности их приготовления описаны ранее [17].

Облучение проводили γ -лучами ^{60}Co при 25°C в вакууме (мощность дозы ~0.01 МГр/ч). Максимальная поглощенная доза составляла 5 МГр. Содержание нерастворимой фракции определяли методом селективной экстракции *n*-ксилолом растворимой части в приборе Сокслета.

Структуру исходных и облученных пленок изучали методом рентгеновской дифракции под большими и малыми углами с применением описанных ранее методик [17, 18]. Эффективные продольные и поперечные размеры кристаллитов l_{002} и l_{110} рассчитывали из интегральной полуширины соответствующих кристаллографических рефлексов с использованием измерений “на просвет” на приборе ДРОН-3 ($\text{Cu}K\alpha$ -излучение, фокусирующий кварцевый монохроматор). Параметры элементарной ячейки определяли из положения максимумов кристаллографических рефлексов 200, 020 и 002. Погрешность измерения размеров l_{002} и l_{110} не

превышала 10%, параметров a и $b - 5 \times 10^{-4}$ нм, параметра $c - 5 \times 10^{-5}$ нм.

Теплофизические характеристики образцов получали с помощью термоанализатора “Меттлер ТА 3000” при скорости нагревания $v = 10$ град/мин. Однако для исключения эффектов рекристаллизации, часто наблюдающихся для необлученных образцов ПЭ [19], для ряда образцов применяли широкий набор значений v (от 1 до 40 град/мин). Точность измерения температуры пика плавления T и теплоты плавления ΔH_m составляла $\pm 2^\circ\text{C}$ и ± 10 Дж/г соответственно.

Модуль упругости E_0 измеряли на испытательной машине “Инстрон” при деформации $\leq 0.1\%$, скорости деформирования 4%/мин и длине рабочей части образца 25 мм. Однако нами было обнаружено, что при определении E_0 из кривой напряжение – деформация измеренная величина модуля сильно зависит от длины рабочей части образца, особенно для высокопрочных образцов. Так, при площади сечения образца 0.3 мм² и модуле ~40 ГПа измеренное значение E_0 монотонно растет по мере увеличения длины рабочей части образца, достигая истинного значения лишь при длине более 50 мм. Поэтому модуль упругости рассчитывали также по измерению деформации образца под действием статической нагрузки. Деформацию определяли с помощью катетометра по изменению расстояния между метками, предварительно нанесенными на рабочую часть образца. Это позволило определять модуль упругости коротких (~25 мм) образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На ранних стадиях облучения (до 0.5 МГр) выход гель-фракции для ПЭ-2 намного выше, чем для ПЭ-1, и практически одинаков для изотропных и ориентированных образцов. В то же время в ПЭ-1 количество нерастворимой фракции в изотропных образцах было в несколько раз больше, чем в ориентированных (рис. 1). Представленные зависимости в значительной степени определяются конкурирующими радиационно-химическими процессами сшивания и деструкции цепей. Как мы предполагали ранее [5, 7], в высокоориентированном ПЭ-1 на ранних стадиях облучения происходит интенсивная деструкция напряженных выпрямленных проходных цепей в аморфных областях. В изотропных образцах, где доля выпрямленных проходных молекул значительно ниже, деструкция наблюдается в меньшей

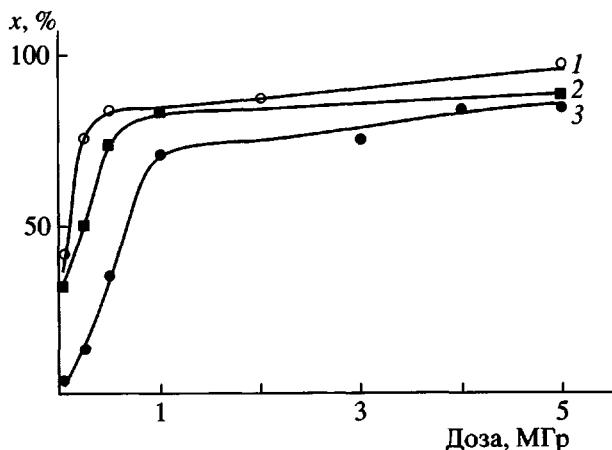


Рис. 1. Содержание нерастворимой фракции x в облученных образцах ПЭ-2 (1) и ПЭ-1 (2, 3). Кратность вытяжки $\lambda = 1$ (2) и $\lambda = 25$ (3).

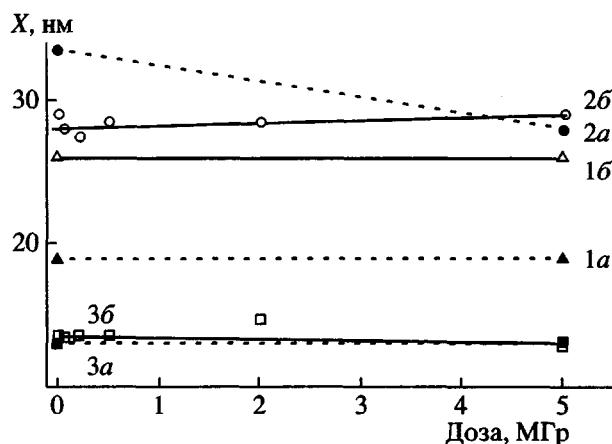


Рис. 2. Зависимость от дозы облучения величины большого периода (1), продольных (2) и поперечных (3) размеров кристаллитов в образцах ПЭ-1 (1a-3a) и ПЭ-2 (1б-3б), растянутых до кратности вытяжки $\lambda = 25$.

степени, и в области до 1 МГр более интенсивно идет сшивание. Как следует из рис. 1, в более высокомолекулярном ПЭ-2 сшивание на первых стадиях облучения играет определяющую роль. Вклад же деструкции молекулярных цепей оказывается значительно меньшим по сравнению с низкомолекулярным ПЭ-1.

Столь различное соотношение между процессами деструкции и сшивания в исследуемых образцах проявляется и в разном изменении их механических свойств при облучении. Измерение модуля упругости высокоориентированных образцов показало, что в результате облучения значение E_0

для ПЭ-1 монотонно понижается с 40–45 ГПа у необлученных образцов до 30–35 ГПа при дозе 5 МГр. В то же время, облучение высокоориентированных образцов ПЭ-2 не приводит к понижению модуля упругости ($E_0 \sim 45$ ГПа) вплоть до 5 МГр. Более того, наблюдается тенденция к повышению модуля при небольших дозах. Такое изменение E_0 можно связать с различным соотношением между процессами деструкции и сшивания в образцах ПЭ-1 и ПЭ-2. В ориентированном ПЭ с достаточно высокой ММ преобладает радиационное сшивание, приводя к увеличению жесткости материала и повышению E_0 ; в образцах низкомолекулярного полимера более существенный вклад вносит деструкция, и E_0 падает.

Очевидно, что различное поведение облученных образцов разной ММ связано с характерными структурными изменениями. На рис. 2 приведены значения большого периода L , поперечных l_{110} и продольных l_{002} размеров кристаллитов в ориентированных образцах ПЭ различной ММ в зависимости от дозы облучения. Видно, что во всем диапазоне доз величины L и l_{110} оставались практически неизменными для всех образцов. В то же время эффективный продольный размер кристаллитов падал с ростом дозы в ПЭ-1 и сохранялся неизменным в ПЭ-2. В работе [5] понижение l_{002} при облучении низкомолекулярного ПЭ-1 было связано с разрушением протяженных линейных систем, состоящих из когерентно расположенных вдоль оси ориентации кристаллитов и выпрямленных проходных цепей в *транс*-конформации [17]. Разрушение линейных систем происходит в результате деструкции напряженных проходных цепей, поэтому в ПЭ-2, где преобладает сшивание и деструкция выражена слабее, продольные размеры кристаллитов практически не изменяются.

Следует отметить, что в ПЭ-1 эффективный продольный размер кристаллита значительно превышал величину большого периода, особенно в области невысоких доз, тогда как в ПЭ-2 превосходство l_{002} над L было весьма небольшим. Указанные различия связаны с существованием в высококристаллических образцах ПЭ линейных систем [17]. В ПЭ-1 их намного больше, чем в ПЭ-2.

Положение малоуглового рефлекса оставалось постоянным, падала лишь его интенсивность по мере повышения дозы в образцах как ПЭ-1 [5], так и в ПЭ-2 (рис. 3). Основной причиной уменьшения интегральной интенсивности малоуглового рас-

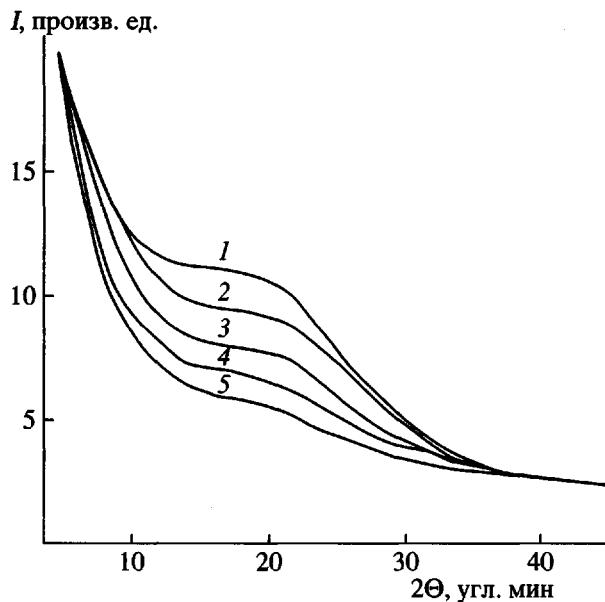


Рис. 3. Меридиональное распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в образцах ПЭ-2 с $\lambda = 25$, исходном (1) и облученных дозами 0.2 (2), 0.5 (3), 2 (4) и 5 МГр (5).

сияния является понижение контраста плотности аморфной и кристаллической фаз, т.е. повышение плотности аморфной фазы и (или) понижение кристаллической.

Об уменьшении плотности кристаллической фазы свидетельствуют наблюдаемые после облучения изменения параметров кристаллической решетки в исследуемых образцах. Как видно из рис. 4, наиболее значительно по мере роста дозы облучения изменялся параметр a элементарной ячейки, возрастая как в ориентированных, так и в изотропных образцах быстрее параметров b и c . Период идентичности c , измеренный в ориентированных пленках, немного понижался с ростом дозы облучения. Большое изменение параметра a обусловлено минимальной плотностью молекулярной упаковки в направлении [100], что указывает на преимущественное образование радиационных дефектов в плоскости (010). Более полное исследование нарушений кристаллической решетки в высокоориентированных образцах ПЭ-1, облученных большими дозами ионизирующего излучения, проведено ранее [6].

Одной из причин, вызывающих понижение параметра c , может быть изменение конформационного состояния макромолекул при образовании межмолекулярных сшивок (появление гош-конформеров), что сопровождается уменьшением плотности кристаллитов. Рассчитанная плот-

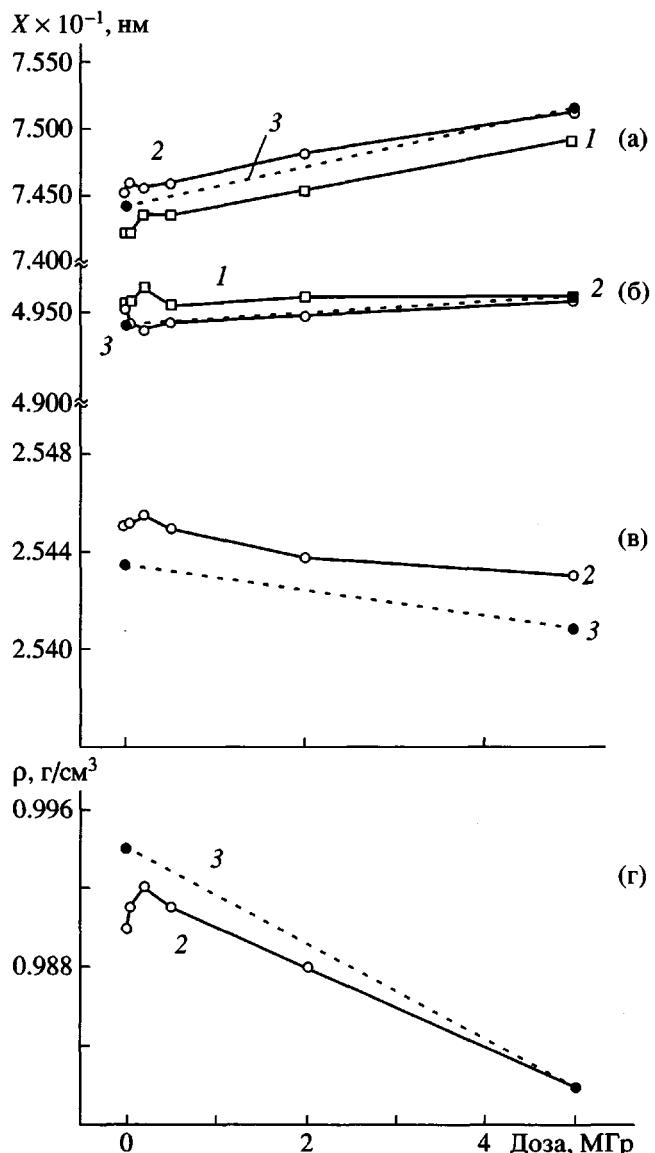


Рис. 4. Зависимость от дозы облучения параметров a (а), b (б), c (в) и рассчитанная плотность ρ элементарной ячейки (г) для образцов ПЭ-2 с $\lambda = 1$ (1), 25 (2) и ПЭ-1 с $\lambda = 25$ (3).

ность кристаллической фазы значительно понижалась с увеличением дозы облучения (рис. 4г). Отметим, что значения параметров и плотности элементарной ячейки кристаллитов в облученных образцах ПЭ средней и низкой ММ [5] близки друг к другу. Следовательно, основные отличия в радиационном поведении образцов с различной ММ связаны со строением аморфной фазы и ее изменением при облучении.

Проведенные теплофизические измерения находятся в хорошем соответствии с результатами структурных исследований. На кривых плавления

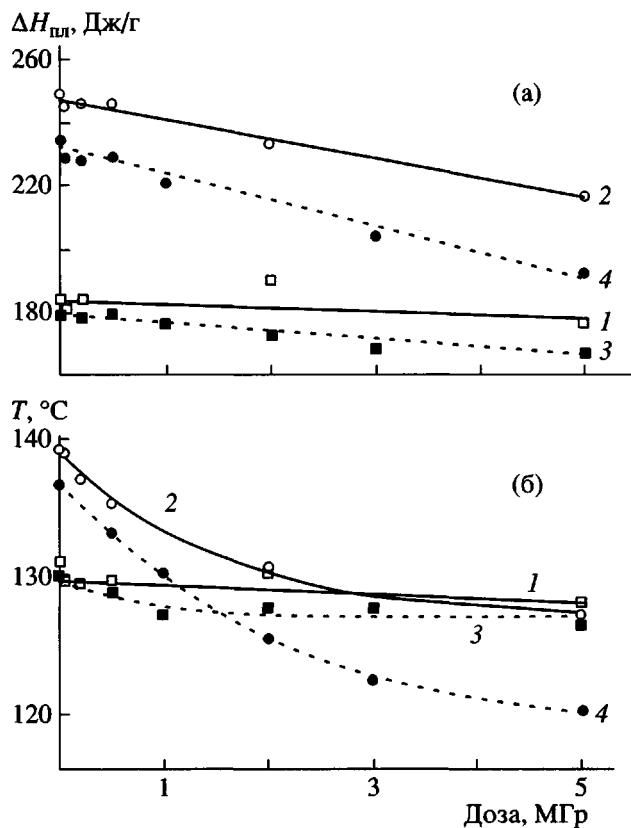


Рис. 5. Термопластика плавления (а) и температура пика плавления при скорости нагревания 10 град/мин (б) в зависимости от дозы облучения для образцов ПЭ-2 (1, 2) и ПЭ-1 (3, 4). $\lambda = 1$ (1, 3) и 25 (2, 4).

всех образцов наблюдали один эндотермический пик. С ростом дозы облучения пики плавления уменьшались по высоте, смещаясь в область более низких температур, особенно в случае ориентированных образцов. Форма пиков мало изменялась вплоть до дозы 5 МГр как для низкомолекулярного, так и для высокомолекулярного ПЭ. При всех дозах облучения пики плавления ориентированных образцов были более узкими, чем неориентированных. С ростом дозы облучения значения T и $\Delta H_{\text{пл}}$ для изотропных и ориентированных образцов уменьшались по-разному: для изотропных меньше, чем для ориентированных. Значения теплоты плавления ориентированных образцов во всем интервале доз превышали соответствующие значения $\Delta H_{\text{пл}}$ изотропного материала (рис. 5). Сопоставляя температуры плавления, нужно отметить сильное уменьшение T в облученных ориентированных образцах по сравнению с неориентированными. Так, температура пика плавления ПЭ-2 с $\lambda = 25$, превышая на 10°C T изотропных образцов, сильно падала в области невысоких доз (особенно до 0.5 МГр), а при дозах 3–5 МГр растя-

нутые и неориентированные пленки плавились практически при одной температуре. Для высокоориентированного ПЭ-1 наблюдали еще более резкое уменьшение температуры плавления при облучении, и при дозах 3–5 МГр эти образцы показывали значения T на 5 – 7°C ниже, чем изотропные.

Подобные закономерности изменения значений T и $\Delta H_{\text{пл}}$ не связаны с эффектом рекристаллизации во время нагревания образцов в калориметре. Нами было установлено, что заметное повышение T и $\Delta H_{\text{пл}}$ в результате рекристаллизации наблюдается лишь в необлученных образцах ПЭ при низкой скорости нагревания (<5 град/мин). Все представленные на рис. 5 значения T и $\Delta H_{\text{пл}}$ были получены при $v = 10$ град/мин, когда рекристаллизация не происходит.

Как мы полагали ранее [7], падение температуры плавления в высокоориентированных образцах происходит в результате процесса деструкции цепей, при котором количество выпрямленных проходных молекул, сдерживающих плавление, резко уменьшается. Это вызывает большее понижение T в ориентированных образцах по сравнению с изотропными. В изотропном ПЭ-1 деструкция в начале облучения наблюдается в меньшей степени, и T мало меняется с ростом дозы.

Характерно, что облучение высокоориентированных образцов ПЭ-1 приводит к более резкому падению значений температуры и теплоты плавления при увеличении дозы облучения, чем в ПЭ-2. Этот факт можно объяснить большим вкладом эффекта разрыва напряженных проходных цепей и разрушения линейных систем в низкомолекулярном полимере по сравнению с более высокомолекулярным. Об этом свидетельствует и уменьшение продольного размера кристаллитов в ПЭ-1. В то же время l_{002} в ПЭ-2 не изменяется с ростом дозы (рис. 2).

Наблюданное монотонное падение $\Delta H_{\text{пл}}$ в высокоориентированных образцах ПЭ-1 и ПЭ-2 симметрично уменьшению плотности элементарной ячейки и связано в значительной степени с образованием радиационных дефектов в кристаллатах. В то же время к уменьшению теплоты плавления при облучении этих образцов должно приводить и разрушение ориентированной аморфной фазы, вклад которой в $\Delta H_{\text{пл}}$ не оставляет сомнения [17, 20]. Этим можно объяснить малое уменьшение значе-

ний $\Delta H_{\text{пп}}$ с дозой в изотропных образцах, где нет ориентированной аморфной фазы.

В заключение отметим, что изменение при облучении ряда структурных, теплофизических и механических характеристик носит различный характер для образцов разной ММ и определяется конкурирующими радиационно-химическими процессами сшивания и деструкции цепей. Причиной различного соотношения выходов сшивания и деструкции цепей в ориентированных образцах является разное количество внутри- и межфибриллярных аморфных областей в ПЭ различной ММ. В образцах низкой ММ, содержащих малое количество межфибриллярной аморфной фазы, при облучении хорошо заметны эффекты, связанные с деструкцией проходных напряженных молекул во внутрифибриллярных аморфных областях. Сшиванию в этих образцах препятствует заторможенная подвижность выпрямленных проходных цепей.

В образцах с большей ММ, где существенно выше доля межфибриллярных аморфных прослоек, определяющим является вклад процессов радиационного сшивания, которые легко реализуются в этой более рыхлой фазе. В связи с этим облучение не приводит к уменьшению модуля упругости высокоориентированных образцов средней ММ. Кроме того, в них можно ожидать эффективного подавления ползучести за счет более равномерного распределения нагрузки при увеличении количества сшивок.

Авторы благодарят В.А. Аулова за измерение модуля упругости коротких образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ungar G., Keller A. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1273.
2. Ungar G. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 10. P. 2635.
3. Zoepel F.J., Marcovic V., Silverman J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1984. V. 22. № 9. P. 2017.
4. Берштейн В.А., Егоров В.М., Егорова Л.М., Сироткина В.А., Сирота А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1810.
5. Зубов Ю.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н., Турецкий А.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1202.
6. Турецкий А.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2402.
7. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 687.
8. Qing-Ren Z., Ping-Sheng H., Horri F., Kitamaru R. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. № 12. P. 3129.
9. Failla M.D., Valles E.M., Lyons B.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. № 9. P. 1375.
10. Ikada Y., Nakamura K., Ogata S., Makino K., Tajima K., Endon N., Hayashi T., Fujita S., Fujisawa A., Masuda S., Oonishi H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 2. P. 159.
11. Deng M., Shalaby S.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 58. № 11. P. 2111.
12. Peterlin A. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 10. P. 4099.
13. Марухин В.А., Мясникова Л.П., Викторова Н.Л. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1302.
14. Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Щирец В.С., Зубов Ю.А., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 5. С. 359.
15. Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1381.
16. Зубов Ю.А., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Константинопольская М.Б., Бакеев Н.Ф. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2815.
17. Зубов Ю.А., Чвалун 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.
18. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Щирец В.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
19. Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф., Белов Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 759.
20. Sumita M., Miyasaka K., Ishikawa K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 5. P. 837.

Effect of Ionizing Radiation on the Structure and Properties of Polyethylene with Different Molecular Masses and Supramolecular Structures

V. I. Selikhova, V. S. Tikhomirov, M. A. Shcherbina, E. A. Sinevich, and S. N. Chvalun

*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—For isotropic and highly oriented samples of linear PE with low and medium molecular masses, the structural transformations induced by ionizing radiation were studied by the methods of X-ray diffraction and DSC. Radiation-induced changes in some structural and physical characteristics were found to be different for samples with different molecular masses and to be controlled by competing radiation-induced chemical processes of crosslinking and degradation of polymer chains. In oriented samples, different ratios between the products of crosslinking and scission of polymer chains may be explained by the different content of intrafibrillar and interfibrillar amorphous regions in PE with different molecular masses. In the samples with medium molecular masses, the fraction of interfibrillar amorphous regions is much higher compared with that in a low-molecular-mass PE, and the contribution of radiation-induced crosslinking is predominant. Upon radiation of low molecular mass samples with a low content of interfibrillar amorphous phase, one may observe the well-pronounced phenomena related to the scission of stressed tie macromolecules within intrafibrillar amorphous regions.