УДК 541.15:539.26

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. ПЛАВНИК, В. М. ГОРЯЕВ, академик Викт. И. СПИЦЫН, Г. Г. РЯБЧИКОВА, В. А. БЕРЕСТНЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ НАРУШЕНИЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Ранее было показано, что ряд структурных методов — рентгенографии на больших углах рассеяния, метод определения температуры плавления кристаллов и другие — мало чувствительны к радиационным эффектам, возникающим в полимерных материалах при облучении (¹⁻³). Между тем эти эффекты проявляются уже при малых дозах облучения (1—15 Мрад),



о чем убедительно свидетельствует резкое ухудшение механических характеристик материала (³⁻⁵). В этой связи несомненный интерес представляет при-



Рис. 2

Рис. 1. Малоугловые максимумы образдов волокон, подвергнутых ү-облучению в вакууме: а — типичная кривая малоуглового рассеяния; б нормированные малоугловые максимумы: 1 — исходный образец и облученные дозами (Мрад): 2 — 3; 3 — 100; 4 — 500; 5 — 1000; 6 — 1500

Рис. 2. Измепение интенсивности малоуглового максимума в зависимости от дозы облучения ускоренными электронами на воздухе: 1 — облучение ускорепными электронами с эпергией 1 и 5 Мэв; 2 — облучение модифицированных прививкой вэлокон; 3 — облучение при 70—80° С

менение метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (м.у.р.). На волокнах такого рода исследований не проводилось.

Нами эксперименты проводились на волокнах капронового корда марки 14-К при использовании различных видов ионизирующих излучений: поток ускоренных электронов с энергией 1 и 5 Мэв, ү-излучение источника Со⁶⁰. Величину дозы меняли от 0,5 до 3000 Мрад. Облучение проводилось на воздухе и в вакууме. Рентгеновская съемка образцов проводилась в четырехщелевой малоугловой камере с ионизационной регистрацией (⁶). Использовалось Си K_{α} -излучение. Применение низкого напряжения на трубке (15— 20 кв) и никелевого фильтра обеспечивало высокую степень монохроматизации рентгеновского излучения. При съемке образцы устанавливались таким образом, чтобы ось волокна была перпендикулярна щелям коллиматора. Каждая серия измерений проводилась на одном образце, облученном до различных доз.

Типичная кривая малоуглового рассеяния исходного образца приведена на рис. 1*a*. Четко выделяется меридиональный максимум, который легко может быть отделен от остальной части диффузной кривой с монотонным падением интенсивности. При облучении интенсивность малоуглового рефлекса претерпевает существенные изменения. Это наглядно представлено на рис. 16, серией малоугловых рефлексов, полученных на образцах, под-



Рис. 3. Изменение интенсивности малоуглового максимума в зависимости от дозы у-облучения: 1 — облучение в вакууме; 2 — облучение на воздухе. В верхней части рисунка начальный участок кривой показан в увеличенном масштабе

Рис. 4. Измепение параметров k, l, a и d в зависимости от условий и дозы облучения: 1 — у-облучение на воздухе; 2 — у-облучение в вакууме; 3 — облучение электронами (1 Мэв) при 70—80° С

вергнутых γ -облучению в вакууме. Количественная оценка изменений, вызываемых радиационными эффектами, может быть проведена по кривым $I_D(\max) / I_0(\max) = f(D)$, представленным на рис. 2 и 3, где $I_0(\max)$ и $I_D(\max) -$ интенсивность рефлекса в максимуме исходного и облученного образцов соответственно, а D — доза облучения.

На рис. 2 показано влияние различных условий облучения на воздухе ускоренными электронами. Кривая I получена для образцов, облучавшихся электронами с энергиями 1 и 5 мэв. Экспериментальные точки в обоих случаях практически ложатся на одну кривую. Последнее свидетельствует о том, что при облучении капроновых волокон радиационные эффекты мало зависят от энергии облучающих электронов. Несравненно большее влияние оказывает температурный режим, при котором происходит облучение. Экспериментальные точки кривой 3 рис. 2 соответствуют образцам, которые облучались при 70—80° С. В таких условиях интенсивность малоуглового рефлекса резко падает и уже при дозе в 500 Мрад уменьшается более чем в 4 раза.

Кривая 2 того же рисунка, соответствует образцам капроновых волокон, модифицированных прививочной полимеризацией стирола ($\sim 1,85\%$ стирола) из газовой фазы под облучением. Уменьшение интенсивности малоуглового максимума с увеличением дозы облучения для этих образцов весьма малы, что убедительно свидетельствует о защитном действии модифицирования. Отметим, что этот результат подтверждается также данными рентгеновской съемки на больших углах и измерениями механических характеристик волокон (1 , 4). Более детальное исследование, включающее малые дозы радиации в 1-50 Мрад, проведено на образцах, подвергнутых γ -облучению источника Co^{60} на воздухе и в вакууме (рис. 3). Измепения интенсивности малоуглового максимума обнаруживают сложную зависимость от величины поглощенной дозы. В интервале доз 1-10 Мрад кривых проходят через максимум, затем следует пологий участок, параллельный оси абсцисс и при дозах 75—100 Мрад начинается заметное падение интенсивности. В интервале доз до 100 Мрад (из соображений наглядности этот участок показан в верхней части рис. 3 отдельно) характер изменения кривых в значительной мере одинаков для образцов, облученных на воздухе и в вакууме. Вместе с тем следует отметить, что у «воздушных» образцов максимум кривой сдвинут в сторону более высоких доз и пологий участок соответствует существенно меньшим значениям интенсивности, чем при облучении в вакууме.

Значительные различия проявляются при больших дозах радиации. При облучении на воздухе под влиянием «кислородного эффекта» иптенсивность рефлекса уже при дозе в 500 Мрад падает в 4 раза сравнительно с исходным образцом. При облучении в вакууме аналогичное уменьшение интенсивности максимума наблюдается лишь при дозе в 1500 Мрад. Отметим, что слабые следы малоуглового рефлекса наблюдаются вплоть до доз в 3000 Мрад, когда согласно данным дифракционной картины на больших углах кристаллическая структура оказывается в значительной мере разрушенной.

Метод м.у.р. может быть также использован для получения основных характеристик структуры облученных полимерных волокон — по положению и угловой ширине дифракционного максимума могут быть определены: размер кристаллитов а и аморфных областей l вдоль оси фибриллы, большой период d и степень кристалличности k (7, 8). Приведенные данные (рис. 4) свидетельствуют о том, что наибольшие изменения наблюдаются при облучении на воздухе: ускоренными электронами при повышенной температуре (70-80°) и у-облучении при компатной температуре. В сбоих случаях наблюдается уменьшение величины большого периода, степени кристалличности и размеров кристаллитов. Кроме того, при у-облучении на воздухе заметно растут размеры аморфных областей. Однако изменения этих параметров во всех случаях сравнительно невелики -- не превышают 30-35%. Этот результат хорошо согласуется с данными дифракционной картины на больших углах и измерениями температуры плавления кристаллов, которые в интервале доз до 500 Мрад мало меняются (1, 2).

Как известно, интенсивность малоуглового максимума приближенно определяется соотношением (¹⁰)

$$I_m = A \sin^2(\pi a / d) (\Delta \rho)^2, \tag{1}$$

где $\Delta \rho = \rho_{\kappa} - \rho_{a} - разность электронных плотностей кристаллической и$ аморфной областей. Так как, согласно графикам рис. 4, изменения большого периода*d*и размеров кристаллитов*a*не превышают 20—25% и к томуже одного знака, становится ясным, что они пе могут быть ответственны за $резкое уменьшение интенсивности <math>I_{m}$ (в 4 и более раз), которое отмечалось на графиках рис. 2 и 3.

Следовательно, надение интенсивности в соответствии с (¹) должно быть приписано уменьшению разности электронных плотпостей $\Delta \rho$. Так как плотности аморфных и кристаллических областей весьма близки, то небольшое увеличение ρ_a (или уменьшение ρ_{κ}) всего на несколько процентов, может привести к существенному изменению $\Delta \rho$, что, в свою очередь, в связи с квадратичной зависимостью I_m от $\Delta \rho$, вызовет значительное изменение интенсивности малоуглового рефлекса.

Большая чувствительность малоуглового метода к радиационным процессам, протекающим при облучении, объясняется тем, что дифракционная картина на малых углах рассеяния отражает особенности надмолеку-

лярной структуры, включающей как кристаллические, так и аморфные области, в то время как дифракционная картина на больших углах определяется преимущественно кристаллической структурой. Эта особенность метода м.у.р. определяет сложный характер зависимости интенсивности от дозы, показанный на рис. З. На начальном этапе облучения, как известно, преобладают процессы деструкции, наиболее интенсивно протекающие в аморфной фазе полимера. Деструкция и повышенная сегментальная подвижность разорванных концов цепей приводит к уменьшению электронной плотности аморфных областей. Этот этап на кривых рис. З соответствует росту интенсивности в интервале доз облучения 1-4 Мрад. Прохождение кривых через максимум отражает увеличение роли конкурирующего процесса — процесса сшивания. Отметим, что эти выводы подтверждаются также рядом других физико-химических данных (изменением характеристической вязкости, накоплением гель-фракции, ухудшением прочностных характеристик и др. в указанном интервале доз (1, 9). Естественно, что этот этап не вызывает изменения в дифракционной картине на больших углах.

Следующая стадия — пологий участок кривых на рис. 3 — стадия динамического равновесия процессов деструкции и структурирования. И, наконец, заключительный этап — резкое падение интепсивности малоуглового рассеяния. На этом этапе под влиянием больших доз радиации происходит постепениая дезориептация и разрушение кристаллической структуры. Эти процессы, отражающиеся также в изменении дифракционной картины на больших углах, приводят, очевидно, к уменьшению плотности кристаллической фазы и соответствующему ослаблению интенсивности м.у.р.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей весьма чувствителен к процессам, развивающимся в полимерных волокнах под влиянием облучения, и позволяет провести количественную оценку интенсивности протекания этих процессов в зависимости от условий облучения: температуры, состояния поверхности образца, кислородного эффекта и продолжительности облучения.

Авторы выражают признательность Д. Я. Цванкину и Е. Л. Гальперину за обсуждение работы.

Институт физической химии Академии наук СССР Москва Поступило 31 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Спицын, В. М. Горяев и др., Хим. высоких энергий, 4, № 4, 372 (1970). ² Х. Акимбсков, С. Н. Каримов и др., Механика полимеров, 1, 173 (1968). ³ Naoyki Kishi, J. Soc. Text. and Cellulos Ind., Japan, 17, № 11, 1116 (1961). ⁴ В. М. Горяев, Г. Г. Рябчикова и др., Сборн. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 171. ⁵ D. J. Harmon, Text. Res. J., 27, № 4, 318 (1957). ⁶ Г. М. Плавник, Диссертация, М., 1967. ⁷ D. Ja. Tsvankin, Ju. A. Zubov, A. J. Kitaigorodscki, J. Polym. Sci. Part C, № 16, 4081 (1968). ⁸ Д. Я. Цванкин, Высокомол. соединен., 6, 2078 (2083) (1964). ⁹ Г. Г. Рябчикова, В. М. Горяев и др., Тез. докладов, на III симпозиуме по радиационной химии. Венгрия, Тихань, 1971. ¹⁰ G. Porod, Fortschritte Hochpolym. Forsch., 2, 363 (1961).