——— РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ ——

УДК 538.911;538.971

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2022 г. М. Ю. Ташметов^а, Н. Б. Исматов^а, С. Р. Аллаяров^{ь, *}

^аИнститут ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100214 Узбекистан ^bИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

> **E-mail: sadush@icp.ac.ru* Поступила в редакцию 26.11.2021 г. После доработки 10.01.2022 г. Принята к публикации 14.01.2022 г.

Гамма-облучение приводит к изменению размера кристаллитов и кристалличности полиэтилена высокого давления. При облучении дозой 100 кГр кристалличность и размер кристаллитов полимера увеличиваются соответственно на 41.83% и 0.64 нм, а при дозе 900 кГр кристалличность равна 46.7% и размер кристаллитов уменьшается на 0.26 нм. При этом практически не изменяются параметры элементарной ячейки орторомбической фазы полимера. На основе полученных результатов установлена линейная зависимость степени кристалличности полиэтилена высокого давления от дозы γ-облучения.

Ключевые слова: полиэтилен высокого давления, *γ*-облучение, кристаллиты, структура, сшивка **DOI:** 10.31857/S002311932203010X

Полиэтилен (ПЭ) относится к группе полиолефинов и представляет собой структурные олефины (CH₂)_n. В основном ПЭ классифицируется на ПЭ высокой плотности (низкого давления), ПЭ средней плотности, ПЭ низкой плотности (высокого давления). Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) имеет степень кристалличности до 60%, и его основная цепь содержит множество боковых цепей из 2–4 атомов углерода, что приводит к неправильной упаковке молекулярной цепочки и низкой кристалличности [1]. Структура макромолекулы ПЭВД, кристалличность, шероховатость поверхности, энергия связи атомов, примеси во многом определяют ее свойства [1–7].

В ПЭ установлено существование орторомбической структуры с пространственной группой (пр. гр.) Рпат [3] и методами дифракции определена ее элементарная ячейка с a = 7.388 Å, b == 4.929 Å, *c* = 2.539 Å [4]. Имеется также информация о возможности описания структуры ПЭ в моноклинной ячейке пространственной группы (пр.гр.) C2[3, 8]. Из анализа литературных данных [2, 6, 9] следует, что нагрев и радиация по-разному влияют на параметры элементарной ячейки и степень кристалличности ПЭ [9-11]. Повышение температуры от 30 до 100°С приводит к снижению степени кристалличности (исходная ~60%), особенно это заметно в области температур около 80°С [9]. При этом повышение температуры сопровождается ростом значения параметра а кристаллической решетки, в то время как значение параметра *b* остается практически постоянным [10]. При повышении температуры до 70°С размер кристаллитов ПЭ плавно уменьшается с температурой (исходный ~150 Å), переходя на постоянное значение в области температур 70–90°С, после 90°С вновь наблюдается уменьшение размеров кристаллитов до температуры 110°С (ровный участок для рефлекса (200)).

Радиационные дефекты, накапливающиеся с ростом дозы γ -облучения, обуславливают увеличение структурных параметров ПЭ [6]. При облучении 1 МэВ протонами с флюенсом 5 × $\times 10^{14}$ протон/см² весовая доля кристалличности ПЭ повышается от 0.22 до 0.42 [5]. В ходе облучения 10 МэВ электронами наблюдается не линейное с дозой изменение степени кристалличности ПЭ, при дозах до 165 кГр она снижается, а затем начинает расти с дозой облучения [7].

Целью настоящей работы было исследование влияние дозы γ-облучения на структурные параметры и кристалличность ПЭВД.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали ПЭВД в виде пластинки толщиной 2.5 мм. Рентгенодифракционные исследования структуры ПЭВД осуществлялись на дифрактометре Empyrean. Обработка рентгенодифракционных данных проводилась про-



Рис. 1. Рентгенограмма ПЭВД с орторомбической фазой (пр. гр. *Рпат*). Экспериментальная кривая (a), расчетная кривая (δ) и разница между экспериментальными и расчетными данными (e).

граммой Fullprof [12, 13], а для визуализации кристаллической структуры ПЭВД использовалась программа Vesta [14]. Облучение образцов полимера γ-лучами ⁶⁰Со проводилось на воздухе на установке ГИК-7-4 при 23°С с мощностью дозы, равной 0.7 Гр/с

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгенограммы исходного ПЭВД (рис. 1) показал присутствие орторомбической фазы со структурой с a = 7.4673 Å, b = 4.9633 Å, c = 2.5410 Å и $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ($\chi^2 = 1.64$, $R_B = 1.01$). В табл. 1 приведены полученные расшифровкой рентгенограммы значения координат атомов в

Таблица 1. Координаты атомов исходного образца ПЭВД в орторомбической фазе (пр. гр. *Pnam*)

Nº	Атомы	Koop	цинаты а	Тепловой	
		x/a	y/b	z/c	фактор
1	С	0.0510	0.0509	0.2500	0.67
2	H1	0.0566	0.2738	0.2500	0.44
3	H2	0.1990	0.0062	0.2500	0.13



Рис. 2. Участки рентгенограмм исходного (*a*) и γ-облученного образца ПЭВД (*б*). Доза облучения 900 кГр.

орторомбической фазе ПЭВД (пр. гр. *Pnam*). Расчеты рентгенограммы также показали, что полученные рентгенодифракционные данные могут хорошо описываться триклинной структурой (пр. гр. *P1*) с параметрами элементарной ячейки a = 2.5504 Å, b = 4.9829 Å, c = 7.4769 Å и $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ($\chi^2 = 1.62$, $R_B = 0.84$). Однако объем элементарной ячейки с орторомбической структурой (пр. гр. *Pnam*) меньше, чем объем элементарной ячейки с триклинной структурой (пр. гр. *Pnam*) меньше, чем объем элементарной ячейки с триклинной структурой (пр. гр. *P1*), поэтому более целесообразно выбрать для ПЭВД орторомбическую структуру [15].

Следует отметить, что расчеты полученных рентгенографических данных в предположении существования в исследованном образце ПЭ моноклинной элементарной ячейке (пр. гр. *C2*) показали несоответствие экспериментальных результатов с предлагаемой моделью. Подобная модель была предложена для ПЭ в работах [3, 8].

В табл. 2 приведены координаты атомов ПЭВД, полученные при анализе рентгенограммы, приведенной на рис. 2 для облученного дозой 900 кГр полимера. Видно, что в облученном образце наблюдается смещение рефлексов в сторону малых углов, что свидетельствует об изменении параметров элементарной ячейки.

Зависимость параметров элементарной ячейки орторомбической фазы (пр. гр. *Pnam*) от дозы γ -облучения приведена в табл. 3. Кристаллическая структура ПЭВД с орторомбической структурой (пр. гр. *Pnam*) изображена на рис 3. Длина связи С–С, С–Н1, С–Н2 в необлученном ПЭВД составляет 1.565 Å, 1.107 Å и 1.269 Å соответственно. В γ -облученном дозой 100 кГр полимере длины связей С–С, С–Н1, С–Н2 составляют 1.571 Å, 1.153 Å и 1.082 Å соответственно. Как видно, после

Таблица 2. Координаты атомов ПЭВД после облучения у-квантами дозой 900 кГр (орторомбическая фаза (пр. гр. *Pnam*))

N⁰	Атомы	Коор,	Тепловой		
		x/a	y/b	z/c	фактор
1	С	0.0434	0.0558	0.2500	0.17
2	H1	0.0416	0.3185	0.2500	0.98
3	H2	0.1479	0.0017	0.2500	0.26

облучения полимера увеличиваются длины С–С и С–Н1 связей, а длина связи С–Н2 заметно уменьшается. Полученные параметры решетки ПЭВД хорошо совпадают с результатами работ [14]. Имеющиеся различия в значениях координат атомов в орторомбической фазе (пр. гр. *Pnam*), полученных в настоящей работе и в работе [16], видимо, обусловлены особенностями приготовления образцов и присутствием примесей.

На основе рефлексов (110) и (200) проводились расчеты по определению размеров кристаллитов с использованием формулы Шеррера [17]:

$$D = K\lambda/(\beta_s \cos\theta),$$

где K — поправочный коэффициент для учета формы зерна ($K \sim 0.9$), λ — длина волны излучения (например, 0.15406 нм), θ — угол Брэгга для дифракционного пика, β_S — наблюдаемая ширина на половине высоты пика. Размер кристаллитов исходного образца полимера $D_{(110)} = 12.34$ нм немного увеличивается до $D_{(110)} = 12.98$ нм после облучения дозой 100 кГр, а при дальнейшем повышении дозы слегка снижается до $D_{(110)} = 11.80$ нм (400 кГр) и $D_{(110)} = 12.08$ нм (900 кГр). Видно, что

Рис. 3. Кристаллическая структура ПЭВД (орторомбическая фаза (пр. гр. *Pnam*)).

Габлица	3.	Параметры	элементарной	ячейки	орто-
ромбиче	скоі	й фазы (пр. 1	гр. <i>Рпат</i>) ПЭВД	до и пос	ле об-
пучения	разл	тичной дозо	й ү-излучения		

Параметры	Доза, кГр					
решетки	0	100	400	900		
<i>a</i> , Å	7.4673	7.4749	7.4886	7.4619		
b, Å	4.9633	4.9694	4.9592	4.9560		
<i>c</i> , Å	2.5410	2.5540	2.5420	2.5443		
χ^2	1.64	1.3	1.61	1.42		
R_B	1.01	1.76	1.29	1.29		

 χ^2 – статистический показатель, R_B – Брэгговский *R*-фактор.

облучение полимера дозой до 900 кГр не приводит к заметным изменениям размера кристаллитов.

Для определения численного значения степени кристалличности до и после облучения ПЭВД были проведены расчеты площадей аморфной (A_a) и кристаллической (A_κ) составляющих структуры образцов полимера, аналогично проделанным в работе [18]. Степень кристалличности исходного и γ -облученного полимера определялась по формуле:

$$X_{K} = [A_{k}/(A_{k} + A_{a})] \times 100\%.$$

Разделение пиков осуществлялось с использованием функции Гаусса (рис. 4) в предположении существования трех пиков в интервале углов $2\theta = 18^{\circ}-25^{\circ}$. Учитывая характер распределения аморфной составляющей, в расчетах в качестве A_k учитывалась сумма площади рефлексов (110) и (200).

Полученная таким образом зависимость степени кристалличности ПЭВД от дозы облучения приведена на рис. 5 и описывается выражением:

$$X_k = 0.0073D + 41.1,$$

где D — доза облучения (кГр). При облучении дозой 900 кГр степень кристалличности полимера увеличивается от 39.54 до 46.70%. Рост кристалличности в облученном ПЭ также наблюдали в работе [11].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование проводилось в рамках программы научно-исследовательских работ Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистана на 2020—2024 годы, по теме "Радиационно-стимулированные процессы при ядерной трансмутации легированного монокристаллического кремния" в лаборатории радиационной физики и техники твердотельной





Рис. 4. Разделение экспериментального (*a*) и расчетного пиков (δ) аморфной и кристаллической фазы: *в* – аморфная фаза, *е* – кристаллическая фаза I, *д* – кристаллическая фаза II.



Рис. 5. Зависимость степени кристалличности ПЭВД от дозы облучения.

электроники. С Российской стороны работа поддержана Государственным заданием АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Иманаев И.Р., Жуков В.В., Спиридонова Р.Р. // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. С. 29.
- Abdel M.A., Aly S.S., Elshaer Y.H. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2012. V. 93. P. 203.
- Caminiti R., Pandolfi L., Ballirano P. // J. Macromolecular Science. Part B. Physics. 2000, V. 39. P. 481.
- 4. Weiss R.J., Desper C.R. // Philosophical Magazine. 1974. P. 441.
- Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Диксон Д.А., Аллаяров Р.С. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 405.
- Селихова В.И., Тихомиров В.С., Щербина М.А., Синевич Е.А., Чвалун С.Н. // Высокомолек. Соед. Серия А. 2001. Т. 43. С. 434.

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 56 № 3 2022

- 7. Manas D., Ovsik M., Mizera A., Manas M., Hylova L., Bednarik M., Stanek M. // Polymers. 2018. V. 10. P. 158
- Seto T., Hara T., Tanaka K. // The Japan Society of Applied Physics. Japanese Journal of Applied Physics. 1968. V. 7. P. 31.
- 9. Ueno K., Seki K., Sugita K., Inokuchi H. // Phys. Rev. 1991. V. 43(B). P. 2384.
- 10. Swan P. // J. Polym. Sc. 1962. V. 56. P. 403.
- 11. Suarez J.C.M., Monteirob E.E.C., Mano E.B. // Polymer Degradation and Stability. 2002. V. 75. P. 143.
- 12. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. Учебное пособие. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский университет, 2016.
- 13. *Will G.* Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method to Determine and Refine Crys-

tal Structures from Powder Diffraction Data. Cham: Springer, 2006.

- 14. *Momma K., Izumi F.* // J. Applied Crystallography. 2008. V. 41. P. 653.
- 15. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
- Schmacke S. Investigations of Polyethylene Materials by Means of X-ray Diffraction. Dortmund: Technical University of Dortmund, 2010.
- Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918. P. 98–100.
- Shujun W., Jinglin Y., Wenyuan G. // Am. J. Biochem. & Biotechnol. 2005. V. 1. P. 199.