

О. С. Ничипоренко<sup>1</sup>, О. П. Дмитренко<sup>1</sup>, М. П. Куліш<sup>1</sup>, Т. М. Пінчук-Ругаль<sup>1</sup>,  
Ю. Є. Грабовський<sup>1</sup>, М. А. Заболотний<sup>1</sup>, Л. А. Булавін<sup>1</sup>, Є. П. Мамуня<sup>1</sup>, В. В. Левченко<sup>2</sup>,  
В. В. Стрельчук<sup>3</sup>, О. М. Куцай<sup>4</sup>, В. В. Шлапацька<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

<sup>2</sup> Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

<sup>3</sup> Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ

<sup>4</sup> Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ

<sup>5</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ

## РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ БУДОВИ ТА КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРІВ ПОЛІЕТИЛЕНУ

Вивчено кристалічну структуру та коливальні спектри поліетилену низької густини у вихідному стані та після високоенергетичного електронного опромінення в широкому інтервалі доз поглинання (0,05 - 4,72) МГр. Показано, що з підвищенням дози електронного поглинання ступінь кристалічності змінюється немонотонно при збереженні орторомбічної фази. Зміни спектрів ІЧ-поглинання та комбінаційне розсіяння світла обумовлені радіаційно-стимульованою перебудовою структури поліетилену, яка включає деструкцію основного та бокових ланцюгів, зшивання макроланцюгів та створення  $\pi$ -спряжених полієнових послідовностей.

*Ключові слова:* поліетилен низької густини, кристалічна структура, ступінь кристалічності ІЧ-поглинання, комбінаційне розсіяння світла, високоенергетичне електронне опромінення.

### Вступ

Завдяки високим ізоляційним і механічним властивостям, а також низькій чутливості до радіаційної обробки поліетилен, порівняно з більшістю полімерів, набув широкого застосування [1 - 3]. За певних умов у процесі синтезу та обробки поліетилену, а також у результаті радіаційних пошкоджень у ньому формується розвинена дефектна структура. Природа таких дефектів може бути різноманітною, включаючи пошкодження внутрішньомолекулярної будови та її надмолекулярної організації. Як показують дослідження електронного парамагнітного резонансу, у карболанцюгових полімерах унаслідок дії іонізуючого опромінення серед інших дефектів найбільшими є полієнові макрорадикали [4, 5]. Вони здатні впливати на різні фізико-хімічні властивості полімерів, у тому числі на модифікацію коливальних спектрів унаслідок перетворень структури макромолекул, обумовлених виникненням  $\pi$ -спряжених послідовностей. Вивчення спектрів ІЧ-поглинання та комбінаційного розсіяння світла (КРС) для різних доз поглинання високоенергетичного електронного опромінення вказує на активне формування в поліетилені низької густини (ПЕНГ) полієнових послідовностей із  $\pi$ -спряженими ланцюгами, у тому числі полієнових макрорадикалів. Такі лінійні послідовності  $(\text{CH}=\text{CH})_n$ , які можуть включати різну кількість  $n$  подвійних зв'язків  $\text{C}=\text{C}$  і, як наслідок, мати різні

протяжності, характеризуються наявністю делокалізованих  $\pi$ -електронів. Водночас, залежно від ступеня делокалізації  $\pi$ -електронів, виникають зміни у величинах  $\text{C}=\text{C}$  зв'язків і, як наслідок, відбуваються зміщення частот коливальних мод розтягу/стиснення  $\nu(\text{C}=\text{C})$  та зміна інтенсивностей відповідних смуг у спектрах КРС та ІЧ-поглинання [6 - 9].

У даній роботі визначаються механізми впливу полієнових структур та міжмолекулярних зшивок, що формуються в ПЕНГ після високоенергетичного електронного опромінення з дозами поглинання 0,05 - 4,72 МГр на кристалічну структуру та коливальні спектри.

### Методика експерименту

При виготовленні зразків поліетилену порція порошкового ПЕНГ нагрівалась, перемішуючись за допомогою двогвинтового міні-екструдера протягом 15 хв. Під час цього процесу підтримувалась температура 190 °С, швидкість обертання гвинта дорівнювала 80 об/хв. Після екструзії матеріал розміщувався в сталевій формі, нагрітій до 170 °С. У цій формі він стискався при 12 МПа протягом 10 хв із подальшим охолодженням до кімнатної температури. Отримані зразки мали форму дисків товщиною  $\approx 1$  мм. Одна половина зразків мала діаметр 15 мм, інша половина – 30 мм, оскільки використовувалися дві різні форми для пресування зразків.

Кристалічна структура ПЕНГ вивчалась методом рентгенівської дифракції з використанням  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$  ( $\lambda = 0,154178$  нм) випромінювання. Вимірювання проводились за схемою фокусування по Бреггу - Брентано з дискретним режимом запису, кроком  $0,1^\circ$ , експозицією 20 с в інтервалі кутів  $2 - 60^\circ$ .

Дослідження ІЧ-спектрів здійснювалось за допомогою спектрометра FTIR Nicolet iS10 в діапазоні частот  $400 - 8000 \text{ см}^{-1}$ , а спектрів КРС – з використанням потрійного спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 за допомогою Ag-Kr іонного лазера з довжиною хвилі  $\lambda_L = 514,5$  нм. Інструментальна похибка приладу становить  $0,015 \text{ см}^{-1}$ .

Іонізаційне опромінення зразків електронами проводилося за допомогою лінійного електронного прискорювача ІЛУ-6. Енергія електронів становила  $E_e = 1,8$  МеВ. Дози поглинання вибиралися 0,01, 0,05, 0,2, 0,7, 2,0 і 4,72 МГр. Температура зразків у процесі опромінення не перевищувала 333 К.

### Результати та їхнє обговорення

#### Радіаційна модифікація кристалічної структури ПЕНГ

ПЕНГ формує кристалічну фазу орторомбічної сингонії. Параметри кристалічної ґратки дорівнюють  $a = 0,7520$ ,  $b = 0,4974$ ,  $c = 0,2550$  нм. Характерний розмір кристалітів ПЕНГ становить приблизно 14 нм. Очевидно, що для поліетилену, як частково упорядкованого полімеру, можна очікувати змін у співвідношенні кристалічної та аморфної фаз залежно від доз поглинання електронного опромінення.

На рис. 1 наведено зображення рентгенівських дифрактограм для ПЕНГ у вихідному стані та після електронного опромінення з різними дозами поглинання.

Інтенсивність, відн. од.

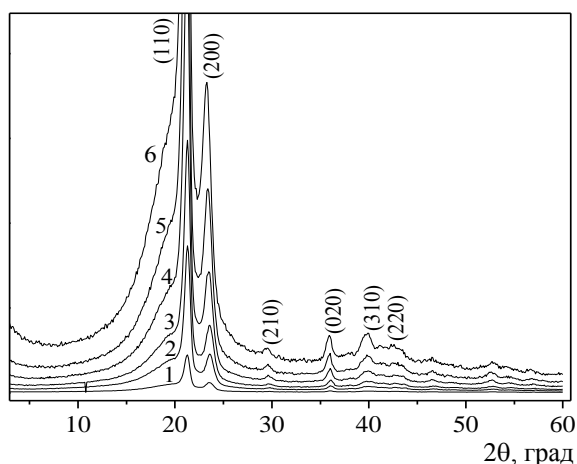


Рис. 1. Зображення рентгенівських дифрактограм, одержаних від ПЕНГ при різних дозах високоенергетичного електронного опромінення, МГр: 1 - 0; 2 - 0,05; 3 - 0,2; 4 - 0,7; 5 - 2,0; 6 - 4,72.

Видно, що рентгенодифракційні картини ПЕНГ після електронного опромінення, у тому числі за значних доз поглинання (2,0 і 4,72 МГр), указують на збереження кристалічної фази з орторомбічною структурою, але інтегральна інтенсивність розсіяння з підвищенням дози опромінення змінюється. Як впливає з рентгенівської дифрактометрії, ступінь кристалічності змінюється немонотонним чином із підвищенням дози електронного поглинання (рис. 2). Для ПЕНГ існує кілька областей зміни ступеня кристалічності при опроміненні.

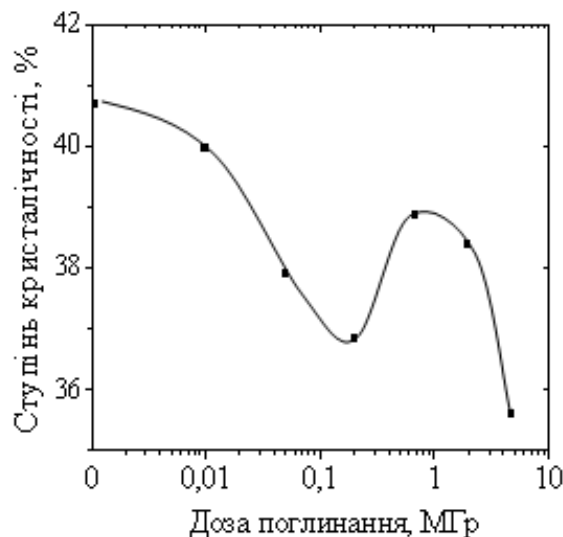


Рис. 2. Залежність ступеня кристалічності для ПЕНГ від дози поглинання електронного опромінення ( $E_e = 1,8$  МеВ).

У випадку менших доз поглинання (0,01, 0,05 і 0,2 МГр) ступінь кристалічності зменшується, досягаючи мінімуму при дозі поглинання 0,2 МГр. За більших доз поглинання ступінь кристалічності зростає і досягає максимуму за дози поглинання 0,7 МГр для ПЕНГ. За значної дози поглинання 4,72 МГр ступінь кристалічності різко зменшується. Можна припустити, що іонізаційне опромінення вже за малих доз поглинання (0,05 МГр) призводить до одночасних процесів деструкції основного ланцюга і бічних розгалужень, характерних для ПЕНГ, а також до зшивання макромолекул поліетилену. Указані процеси відбуваються як наслідок стабілізації вільних радикалів різного типу, особливо в дефектних областях кристалічної фази. Разом з тим за малих доз поглинання (0,01, 0,05 і 0,2 МГр) у ПЕНГ переважають процеси деструкції, що призводять до руйнації кристалічних областей, як наслідок внутрішньоланцюгового зшивання. Пошкодження даних областей також може виникати як результат формування ненасичених подвійних С-С зв'язків, які перешкоджають упорядкованому розміщенню ланцюгів.

### Радіаційна модифікація спектрів ІЧ-поглинання поліетилену

Поява при електронному опроміненні  $\pi$ -спряжених послідовностей, що призводять до створення дефектів внутрішньомолекулярної будови і спотворень надмолекулярної структури, супро-

воджується змінами в коливних спектрах ПЕНГ, у тому числі в спектрах ІЧ-поглинання.

На рис. 3 наведено спектри пропускання в широкому діапазоні частот 500 - 8000  $\text{см}^{-1}$  ІЧ-поглинання для ненаповненого ПЕНГ та ПЕНГ після електронного опромінення з дозами поглинання 0,05 і 0,2 МГр.

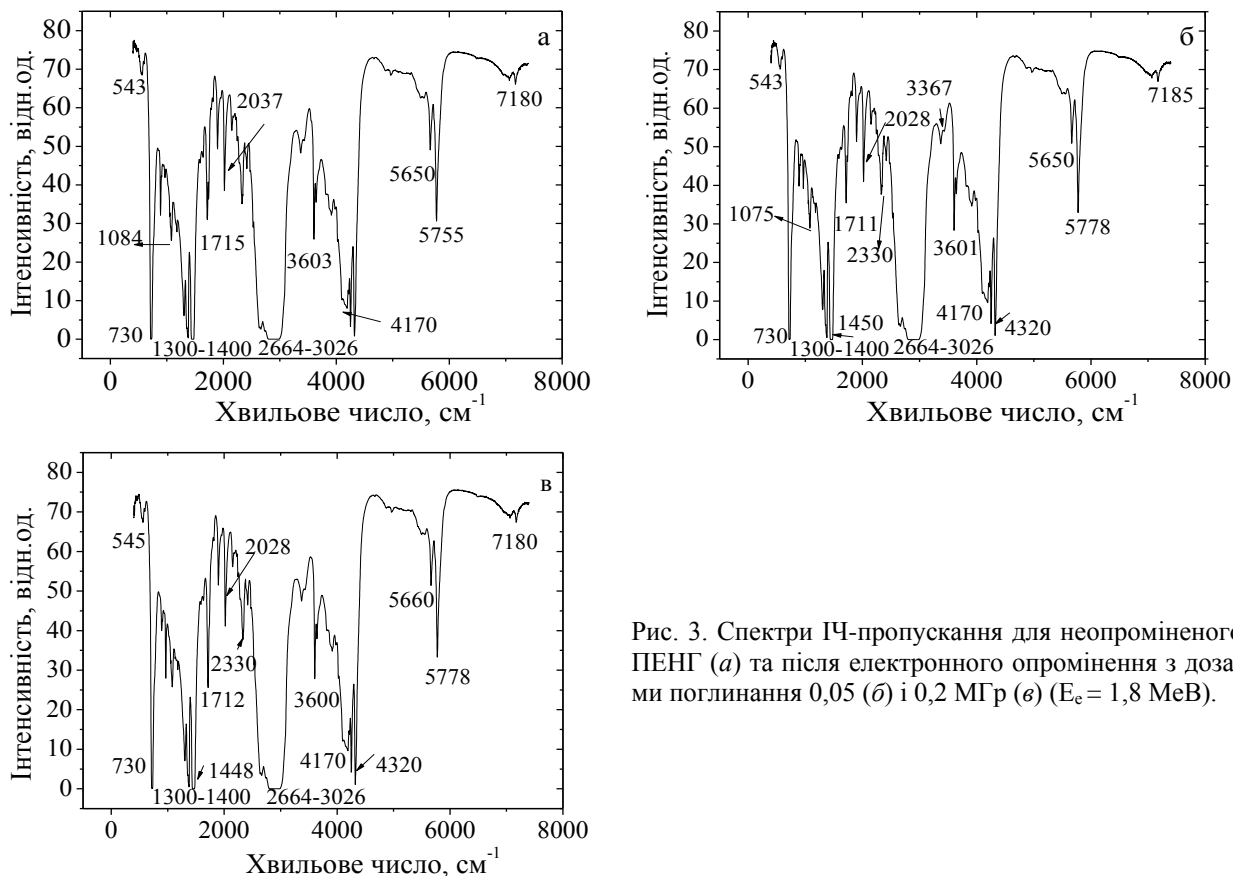


Рис. 3. Спектри ІЧ-пропускання для неопроміненого ПЕНГ (а) та після електронного опромінення з дозами поглинання 0,05 (б) і 0,2 МГр (в) ( $E_e = 1,8$  МеВ).

Видно наявність різноманітних смуг поглинання, властивих валентним і деформаційним коливним модам в одно-, двофонових і більш високих діапазонах частот. Так, спостерігається присутність смуги поглинання  $\nu_{2u} \approx 746 \text{ см}^{-1}$ , яка відповідає деформаційним маятниковим коливанням метиленової групи  $\text{CH}_2$  в аморфній ( $\approx 720 \text{ см}^{-1}$ ) і кристалічній ( $\approx 730 \text{ см}^{-1}$ ) фазах [9]. Має місце сукупність смуг в діапазоні частот 1300 - 1400  $\text{см}^{-1}$ , що обумовлені коливними модами кручення груп  $\text{CH}_2$  в аморфній ( $\approx 1303 \text{ см}^{-1}$ ), віяльними модами в аморфній (1353  $\text{см}^{-1}$ ) та кристалічній (1369  $\text{см}^{-1}$ ) фазах. У спектрі ІЧ-поглинання виникає широкий максимум  $\approx 1480 \text{ см}^{-1}$ , який пов'язаний з асиметричними деформаційними коливаннями згину метиленових груп  $\text{CH}_2$  ( $\delta_{as} \approx 1460 \text{ см}^{-1}$ ) та рядом інших деформаційних коливань. Спостерігається сукупність смуг поглинання в діапазоні 1500 - 2500  $\text{см}^{-1}$ , які належать карбонільним групам  $\text{C=O}$  ( $\approx 1715 \text{ см}^{-1}$ ), складеним коливним модам  $\approx 1904 \text{ см}^{-1}$ , яка проявляється лише в кристалічній фазі, та смуга  $\approx 2037 \text{ см}^{-1}$ , що має місце для обох фаз.

Широкий пік ІЧ-поглинання знаходиться в діапазоні 2664 - 3026  $\text{см}^{-1}$ , що відповідає набору валентних симетричних 2853 і 2874  $\text{см}^{-1}$  і асиметричних 2926 і 2959  $\text{см}^{-1}$  коливних мод, характерних для метиленових  $\text{CH}_2$  і метильних  $\text{CH}_3$  груп відповідно. Крім указаних смуг, також мають місце піки поглинання, що відповідають валентним  $\text{C-C}$  та іншим коливанням.

Унаслідок дії іонізуючого опромінення вже за малих доз поглинання відбувається зміна спектрів ІЧ-поглинання. У випадку дози поглинання 0,05 МГр перебудова спектра ІЧ-поглинання незначна. Водночас має місце зміщення окремих смуг та зміна їхніх відносних інтенсивностей. Здебільшого трансформація спектра ІЧ-поглинання продовжується при дозі поглинання 0,2 МГр. Якщо величина пропускання у високо-частотному діапазоні залишається незмінною, то в інтервалі деформаційних коливань груп  $\text{CH}_2$  відбувається незначне зменшення пропускання. Більш помітно є перебудова спектрів ІЧ-поглинання у випадку значних доз поглинання 2,0 і 4,72 МГр (рис. 4).

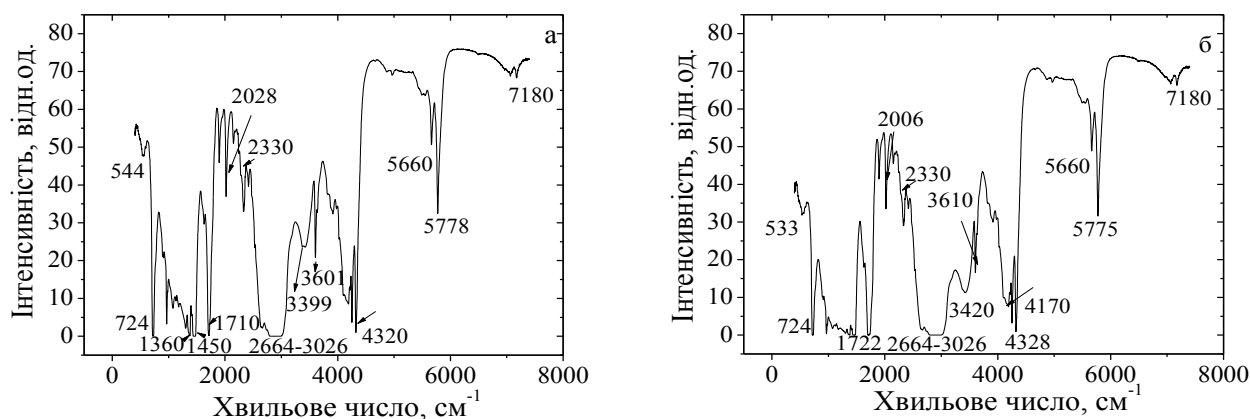


Рис. 4. Спектри ІЧ-пропускання ПЕНГ після електронного опромінення з дозами поглинання 2,0 (а) і 4,72 МГр (б) ( $E_e = 1,8$  МеВ).

Видно, що спостерігається значне падіння пропускання в усьому діапазоні частот 500 - 4500  $\text{cm}^{-1}$ . Особливо помітним воно є в інтервалі до 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Уже при дозі поглинання 2,0 МГр крім різкого зменшення пропускання спостерігається зміщення окремих смуг деформаційних коливань. Так, смуга  $\approx 746$   $\text{cm}^{-1}$  зміщується до положення 724  $\text{cm}^{-1}$ . Смуга поблизу 1391  $\text{cm}^{-1}$  зміщується до частоти 1360  $\text{cm}^{-1}$ . Аналогічно відбувається переміщення смуги  $\approx 1487$   $\text{cm}^{-1}$  до нового положення 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Такі розм'якшення коливань мод свідчать про суттєву перебудову структури поліетилену. Піки в інтервалі частот до 1500  $\text{cm}^{-1}$  різко зменшуються.

Ще більш значною є зміна спектра поглинання при дозі поглинання 4,72 МГр. Якщо інтенсивність піка поглинання від карбонільних груп продовжує зростати, то максимуми в інтервалі 800 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  майже зникають. Можна припустити, що такі складні перетворення спектрів ІЧ-поглинання обумовлені радіаційно-стимульованою перебудовою структури поліетилену, яка включає деструкцію основного і бокових ланцюгів, зшиванням макроланцюгів та створенням  $\pi$ -спряжених полієнових послідовностей.

Таким чином, якщо за менших доз поглинання 0,05 і 0,2 МГр реалізується деструкція основного і бокових ланцюгів, що супроводжується зменшенням ступеня кристалічності, а також зароджуються полієнові макрорадикали, то за великих доз поглинання 2,0 і 4,72 МГр спектральна поведінка ІЧ-поглинання різко змінюється.

Ця зміна в першу чергу характеризується загальним зростанням поглинання в діапазоні деформаційних коливань метиленової  $\text{CH}_2$  і метальної груп  $\text{CH}_3$ , валентних коливань  $\text{C-C}$  і  $\text{C=C}$ . Крім того, змінюється глибина вказаних смуг, що свідчить про радіаційне стимулювання міжланцюгових зшивань і зростання вмісту полієнових макрорадикалів різної довжини. Незважаючи

на зменшення ступеня кристалічності, кристалічна фаза зберігається, навіть за найвищого значення дози поглинання 4,72 МГр.

#### Радіаційна модифікація спектрів КРС поліетилену та його нанокомпозитів з багаточисловими вуглецевими нанотрубками

Вивчення спектрів КРС для різних доз поглинання високоенергетичного електронного опромінення вказує на активне формування в ПЕНГ полієнових послідовностей з  $\pi$ -спряженими ланцюгами, у тому числі полієнових макрорадикалів. Такі лінійні послідовності  $(\text{CH}=\text{CH})_n$ , які можуть включати різну кількість  $n$  подвійних зв'язків  $\text{C}=\text{C}$  і, як наслідок, мати різні довжини, характеризуються наявністю делокалізованих  $\pi$ -електронів. Присутність останніх в органічних системах призводить до виникнення багатьох нелінійних оптичних та електронних ефектів. Водночас залежно від ступеня делокалізації  $\pi$ -електронів виникають зміни у величинах  $\text{C}=\text{C}$  зв'язків і, як наслідок, відбуваються зміщення частот коливань мод розтягу/стиснення  $\nu(\text{C}=\text{C})$  та зміна інтенсивностей відповідних смуг у спектрах КРС.

На рис. 5 наведено спектри КРС неопроміненого ПЕНГ та ПЕНГ, опроміненого високоенергетичними електронами ПЕНГ з малими (0,01 і 0,05 МГр) та проміжними (0,2 і 0,7 МГр) дозами поглинання.

Видно присутність усіх смуг  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C})$  ( $\text{B}_{2g}$ ) з частотою 1063  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})$  ( $\text{A}_g+\text{B}_{1g}$ ) 1131  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\rho(\text{CH}_2)$  (качання  $\text{CH}_2$ ,  $\text{A}_g+\text{B}_{1g}$ )  $\approx 1170$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tau(\text{CH}_2)$  (скручування  $\text{CH}_2$ ,  $\text{B}_{2g}+\text{B}_{3g}$ )  $\approx 1295$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$  (згинання,  $\text{B}_{1g}$ )  $\approx 1463$   $\text{cm}^{-1}$ , резонансів Фермі фундаментальної моди з частотою  $\approx 1440$   $\text{cm}^{-1}$ , що взаємодіє з обертоном  $2 \cdot 720$   $\text{cm}^{-1}$  деформаційних коливань качання  $\text{B}_{2u}$ , які спостерігаються поблизу частот 1460 ( $\text{A}_g$ ), 1440 ( $\text{A}_g+\text{B}_{1g}$ ), 1417  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{A}_g$ ),  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  ( $\text{A}_g+\text{B}_{1g}$ )  $\approx 2840$   $\text{cm}^{-1}$  і  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  ( $\text{A}_g+\text{B}_{1g}$ )

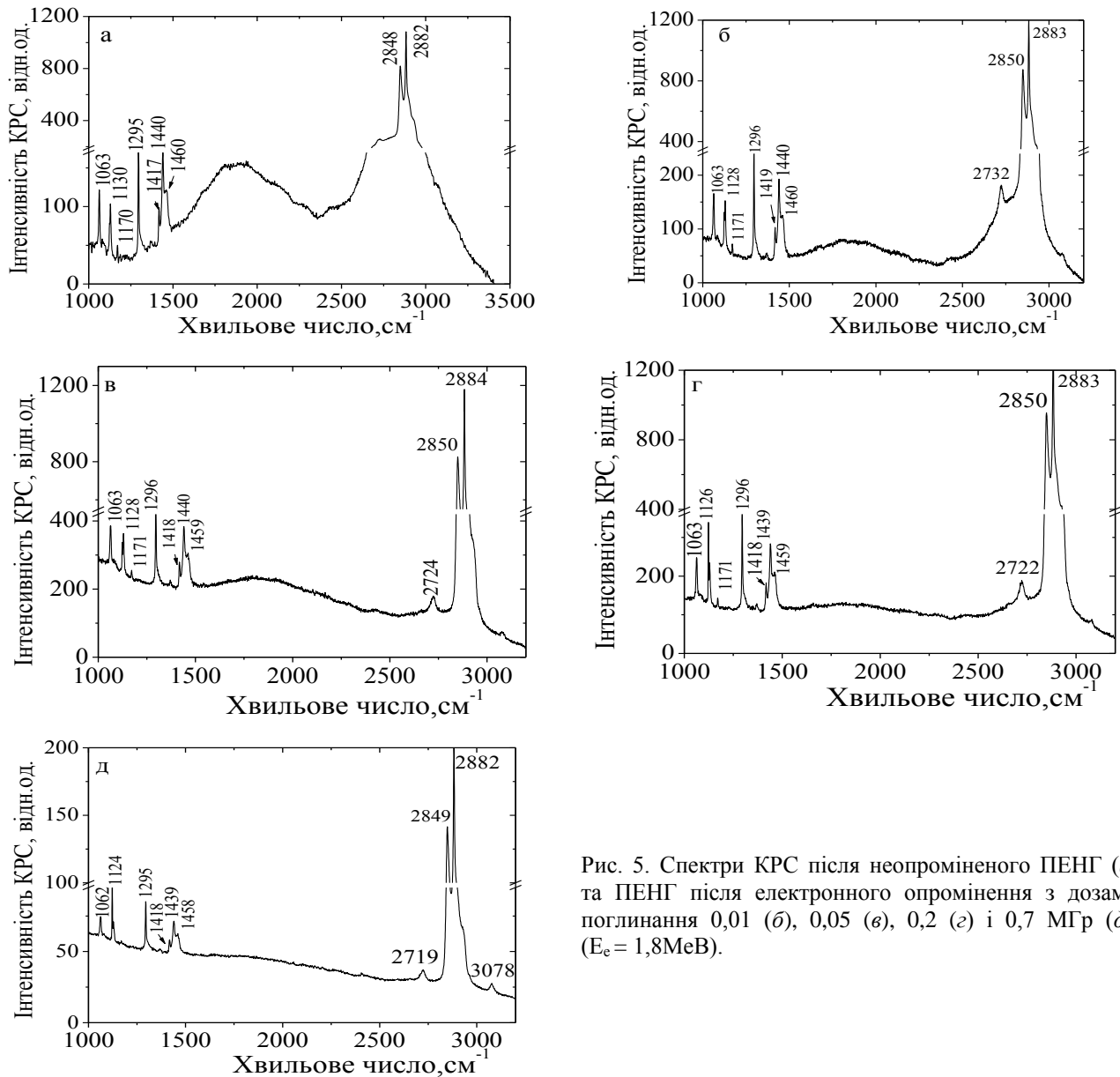


Рис. 5. Спектри КРС після неопроміненого ПЕНГ (а) та ПЕНГ після електронного опромінення з дозами поглинання 0,01 (б), 0,05 (в), 0,2 (г) і 0,7 МГр (д). ( $E_e = 1,8\text{MeV}$ ).

$\approx 2882\text{ cm}^{-1}$ , характерних для поліетилену. Крім указаних вузьких смуг також спостерігаються широкі максимуми положень близько  $1080$  і  $1303\text{ cm}^{-1}$ , які пов'язують з існуванням у поліетилені гош- та транс-конформацій в аморфній фазі відповідно [10, 11].

Лінії  $1063, 1130, 1295, 1417\text{ cm}^{-1}$  існують лише в кристалічній фазі, при цьому смуга  $1417\text{ cm}^{-1}$  визначає вміст поліетилену з орторомбічною структурою. З появою гош-конформації в кристалічній фазі збільшення конформаційного розупорядкування супроводжується зменшенням інтенсивності піка резонансу Фермі з частотою  $\approx 1460\text{ cm}^{-1}$ . У спектрі КРС поліетилену також спостерігаються широкі смуги обертоу близько  $2 \cdot 1372 = 2748\text{ cm}^{-1}$  та резонансів, що з'являються внаслідок взаємодії обертоу  $2 \cdot 1440 = 2880\text{ cm}^{-1}$  і  $2 \cdot 1463 = 2926\text{ cm}^{-1}$  з фундамента-

ною коливальною модою  $2848\text{ cm}^{-1}$ . Смуги резонансів Фермі розміщуються поблизу частот  $2885$  та  $2928\text{ cm}^{-1}$ . Варто звернути увагу, що розглянуті обертоу та резонанси Фермі є чутливими до змін структури ПЕНГ.

За розглянутих доз поглинання структура ПЕНГ зберігається, оскільки всі смуги КРС, характерні для поліетилену, залишаються. Водночас можна помітити перебудову окремих смуг КРС, зміну поведінки фону, особливо в діапазоні поблизу смуг валентних коливань та обертоу  $2748\text{ cm}^{-1}$ . Більш значною є перебудова спектрів КРС у випадку опромінення електронами ПЕНГ з високими дозами поглинання ( $2,0$  і  $4,72\text{ МГр}$ ) (рис. 6).

Обидва спектри показують суттєву перебудову КРС, особливо за значної дози поглинання  $4,72\text{ МГр}$ . Якщо при дозі поглинання  $2,0\text{ МГр}$  зберігаються смуги КРС, то у випадку дози

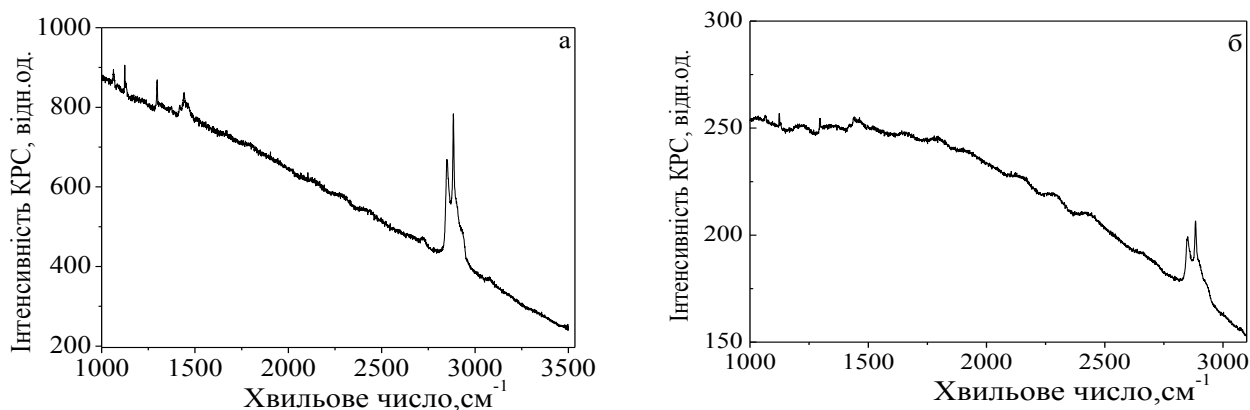


Рис. 6. Спектри КРС ПЕНГ після електронного опромінення з дозами поглинання 2,0 (а) і 4,72 МГр (б).

4,72 МГр ці смуги, у першу чергу в низькочастотному діапазоні, майже зникають. Очевидно, що за таких доз поглинання процеси зшивання, а можливо і хімічної деградації поліетилену, призводять до його руйнації. Важливо відзначити, що смуги КРС, які відповідають ненасиченим подвійним зв'язкам С=С, а також полієновим послідовностям, не спостерігаються.

### Висновки

Рентгенодифракційні зображення ПЕНГ як у вихідному стані, так і у випадку електронного опромінення, у тому числі за значних доз поглинання (2,0 і 4,72 МГр), є аналогічними і вказують на збереження орторомбічної структури полімеру.

Залежність ступеня кристалічності ПЕНГ після дії електронного опромінення має складний характер. У випадку менших доз поглинання (0,05 і 0,2 МГр) ступінь кристалічності зменшується, досягаючи мінімуму при дозі поглинання 0,2 МГр. За більших доз поглинання ступінь кристалічності зростає і досягає максимуму при величині 2,0 МГр для наноккомпозитів і за значення

0,7 МГр для ПЕНГ. За значної дози поглинання 4,72 МГр ступінь кристалічності різко зменшується, що підтверджується перебудовою основних смуг у спектрах ІЧ-поглинання та КРС.

Іонізаційне опромінення вже за малих доз поглинання (0,01 і 0,05 МГр) призводить до одночасних процесів формування полієнових послідовностей, деструкції основного ланцюга і бічних розгалужень, а також до зшивання макромолекул поліетилену, що проявляється в загальному зростанні ІЧ-поглинання в діапазоні деформаційних коливань метиленової  $\text{CH}_2$  і металльної груп  $\text{CH}_3$ , С=С зв'язків, валентних коливань С-С і С=C. Крім того, змінюється глибина цих смуг в ІЧ-спектрах.

За різних доз поглинання високоенергетичного електронного опромінення відбувається активне формування в ПЕНГ полієнових послідовностей з  $\pi$ -спряженими ланцюгами, що підтверджується наявністю інтенсивної смуги КРС, що відповідає подвійним зв'язкам =С-Н близько  $3081 \text{ cm}^{-1}$ .

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Olasz L., Gudmundson P.* Viscoelastic model of cross-linked polyethylene including effects of temperature and crystallinity // *Mech. Time- Depend. Mater.* - 2006. - Vol. 9. - P. 225 - 246.
2. *Myasnikova L., Blashenkov N., Boiko Yu. et al.* Relaxation processes in polymer surface layers // *Micromol. Symp.* - 2006. - Vol. 242. - P. 182 - 192.
3. *Колесов С.В., Салимгареева В.Н.* Поливинилены: III свойства // *Вестник Башкирского университета.* - 2008. - Т. 13, № 1. - С. 27 - 33.
4. *Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К. и др.* ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. - М.: Химия, 1972. - 480 с.
5. *Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Пшежецкий С.Я.* Макрорадикалы. - М.: Химия, 1980. - 264 с.
6. *Gordeyev S.A., Nikolaeva G.Yu., Prokhorov K.A.* The Raman study of the structure of oriented polyethylenes // *Laser Physics.* - 1996. - Vol. 6, No. 1. - P. 121 - 131.
7. *Lee G.Y., Lee S.G., Kim K.S.* Raman intensities of C=C stretching vibrational frequencies of polyenes: Nodal mode analysis // *J. Chem. Phys.* - 1997. - Vol. 107 (11). - P. 4112 - 4117.
8. *Dias D.B., Silva L.G.* Polyethylene foams cross-linked by electron beam // *Rad. Phys. Chem.* - 2007. - Vol. 76. - P. 1696 - 1697.
9. *Krimm S., Liang C.Y., Sutherland G.B.* Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene // *J. Chem. Phys.* - 1956. - Vol. 25, No. 3. - P. 549 - 562.
10. *Lu S., Russell E., Hendra P.J.* The Raman spectra of high modulus polyethylene fibres by Raman microscopy // *J. Mater. Sci.* - 1998. - Vol. 33. - P. 4721 - 4725.
11. *Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Gordeyev S.A. et al.* Raman scattering in oriented polyethylene. The C-H stretching region // *Laser Physics.* - 2001. - Vol. 11, No. 1. - P. 86 - 93.

О. С. Ничипоренко<sup>1</sup>, О. П. Дмитренко<sup>1</sup>, М. П. Кулиш<sup>1</sup>, Т. М. Пинчук-Ругаль<sup>1</sup>,  
Ю. Е. Грабовский<sup>1</sup>, М. А. Заболотный<sup>1</sup>, Л. А. Булавин<sup>1</sup>, Е. П. Мамуня<sup>1</sup>, В. В. Левченко<sup>2</sup>,  
В. В. Стрельчук<sup>3</sup>, О. М. Куцай<sup>4</sup>, В. В. Шлапацкая<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

<sup>2</sup> Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

<sup>3</sup> Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев

<sup>4</sup> Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев

<sup>5</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины, Киев

### РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

Изучены кристаллическая структура и колебательные спектры полиэтилена низкой плотности и его нанокомпозиты с углеродными нанотрубками в исходном состоянии и после высокоэнергетического электронного облучения в широком интервале доз поглощения (0,05 - 4,72) МГр. Показано, что с повышением дозы электронного поглощения степень кристалличности меняется немонотонно при сохранении орторомбической фазы. Изменения спектров ИК-поглощения и комбинационное рассеяние света обусловлены радиационно-стимулированной перестройкой структуры полиэтилена, которая включает деструкцию основной и боковых цепей, сшивание макроцепи и создание  $\pi$ -сопряженных полиеновых последовательностей.

*Ключевые слова:* полиэтилен низкой плотности, кристаллическая структура, степень кристалличности ИК-поглощения, комбинационное рассеяние света, высокоэнергетическое электронное облучение.

О. S. Nychyporenko<sup>1</sup>, O. P. Dmytrenko<sup>1</sup>, M. P. Kulish<sup>1</sup>, T. M. Pinchuk-Rugal<sup>1</sup>,  
Yu. E. Grabovskiy<sup>1</sup>, M. A. Zabolotnyj<sup>1</sup>, L. A. Bulavin<sup>1</sup>, E. P. Mamunya<sup>1</sup>, V. V. Levchenko<sup>2</sup>,  
V. V. Strelchuk<sup>3</sup>, O. M. Kutsaj<sup>4</sup>, V. V. Shlapatska<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Kyiv Taras Shevchenko National University, Kyiv

<sup>2</sup> Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

<sup>3</sup> V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

<sup>4</sup> V. M. Bakul Superhard Materials Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

<sup>5</sup> L. V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

### RADIATION-INDUCED STRUCTURE TRANSFORMATION AND VIBRATIONAL SPECTRA OF POLYETHYLENE

Crystal structure and vibrational spectra of low density polyethylene and nanocomposites with carbon nanotubes in the initial state and after high energy electron irradiation in wide range of absorption dose ( $0.05 \pm 4.72$ ) MGy were studied. It is shown that with increasing of electron absorption dose the degree of crystallinity changes monotonically, while maintaining the orthorhombic phase. Changes in IR absorption spectra and Raman scattering, caused by radiation-stimulated change in the structure of polyethylene, which includes the destruction of the main and side chains, and the creation of cross-linking macrochain  $\pi$ -conjugated polyene sequences.

*Keywords:* low density polyethylene, crystal structure, degree of crystallinity IR absorption, Raman scattering, high-energy electron irradiation.

#### REFERENCES

1. Olasz L., Gudmundson P. Viscoelastic model of cross-linked polyethylene including effects of temperature and crystallinity // *Mech. Time- Depend. Mater.* - 2006. - Vol. 9. - P. 225 - 246.
2. Myasnikova L., Blashenkov N., Boiko Yu. et al. Relaxation processes in polymer surface layers // *Micromol. Symp.* - 2006. - Vol. 242. - P. 182 - 192.
3. Kolesov S.V., Salimgareeva V.N. // *Vestnik Bashkirskogo universiteta.* - 2008. - Vol. 13, No. 1. - P. 27 - 33. (Rus)
4. Pshchezckij S.Ja., Kotov A.G., Milinchuk V.K. et al. Free radical electron paramagnetic resonance in radiation chemistry. - Moskva: Khimiya, 1972. - 480 p. (Rus)
5. Milinchuk V.K., Klinshpont Je.R., Pshchezckij S.Ja. Macroradicals. - Moskva: Khimiya, 1980. - 264 p. (Rus)
6. Gordeyev S.A., Nikolaeva G.Yu., Prokhorov K.A. The Raman study of the structure of oriented polyethylenes // *Laser Physics.* - 1996. - Vol. 6, No. 1. - P. 121 - 131.
7. Lee G.Y., Lee S.G., Kim K.S. Raman intensities of C=C stretching vibrational frequencies of polyenes: Nodal mode analysis // *J. Chem. Phys.* - 1997. - Vol. 107 (11). - P. 4112 - 4117.
8. Dias D.B., Silva L.G. Polyethylene foams cross-linked by electron beam // *Rad. Phys. Chem.* - 2007. - Vol. 76. - P. 1696 - 1697.
9. Krimm S., Liang C.Y., Sutherland G.B. Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene // *J. Chem. Phys.* - 1956. - Vol. 25, No. 3. - P. 549 - 562.
10. Lu S., Russell E., Hendra P.J. The Raman spectra of high modulus polyethylene fibres by Raman microscopy // *J. Mater. Sci.* - 1998. - Vol. 33. - P. 4721 - 4725.
11. Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Gordeyev S.A. et al. Raman scattering in oriented polyethylene. The C-H stretching region // *Laser Physics.* - 2001. - Vol. 11, No. 1. - P. 86 - 93.

Надійшла 22.06.2015

Received 22.06.2015