

Физика

УДК 548.732

А.А. МАРТИРОСЯН, В.Н. АГАБЕКЯН, П.А. ГРИГОРЯН

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ,
ПОДВЕРГНУТОМ ТЕРМИЧЕСКОМУ, РАДИАЦИОННОМУ И
МАГНИТНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЯМ**

В работе исследуется зависимость надмолекулярной структуры полиэтилентерефталата (ПЭТФ) от температуры нагрева $T < T_{пл}$ и времени ее воздействия.

Показано, что при температуре 80°C в течение 1 ч. в полимере максимально увеличивается степень кристалличности, в то время как в литературных данных это явление наблюдается при $T=110^{\circ}\text{C}$.

При воздействии магнитного поля в ПЭТФ возникают крупные кристаллические образования размером 10^{-5}см .

Радиационное облучение α - и γ -лучами приводит к разрушению кристаллической фазы и к увеличению аморфной.

Многие полимеры, благодаря своим исходным физико-механическим свойствам – прочности, эластичности, стойкости и т.д., применяются в разных отраслях народного хозяйства. Однако эти свойства могут меняться под воздействием окружающей среды, что в свою очередь приводит к ухудшению их физических параметров.

Как известно [1–4], вышеперечисленные свойства полимеров определяют во многом складывающейся надмолекулярной структурой.

Методика исследований. В качестве исследуемых образцов были взяты пленки ПЭТФ толщиной 0,25 мм. Для контроля получали рентгенограммы от образцов, не подвергнутых какому-либо воздействию.

Для температурных исследований образцы ПЭТФ выдерживались при температурах 80° и 100°C (продолжительность воздействия 1 и 2 ч.). Были получены рентгеновские снимки тех же образцов через месяц после термического воздействия. Кроме того, пленки из ПЭТФ подвергались бомбардировке α -частицами и γ -лучами в течение 6 и 48 ч. в обоих случаях.

Были получены пленки из раствора (растворителем служил дихлорэтан) в обычных условиях и с приложением магнитного поля (3500 Э) для исследования воздействия последнего на надмолекулярную структуру ПЭТФ.

Рентгенограммы получались камерой РКСО на рентгеновской установке ИРИС–1 (излучение $\text{Cu K}\alpha$ и $\text{Co K}\alpha$, рентгеновская трубка БСВ–29).

Результаты исследований. На рисунках 1, а, б, в и 2, а, б приведены рентгенограммы, полученные при температурах комнатной, 80° и 100°C соответственно (время воздействия каждой температуры 1 и 2 ч.).

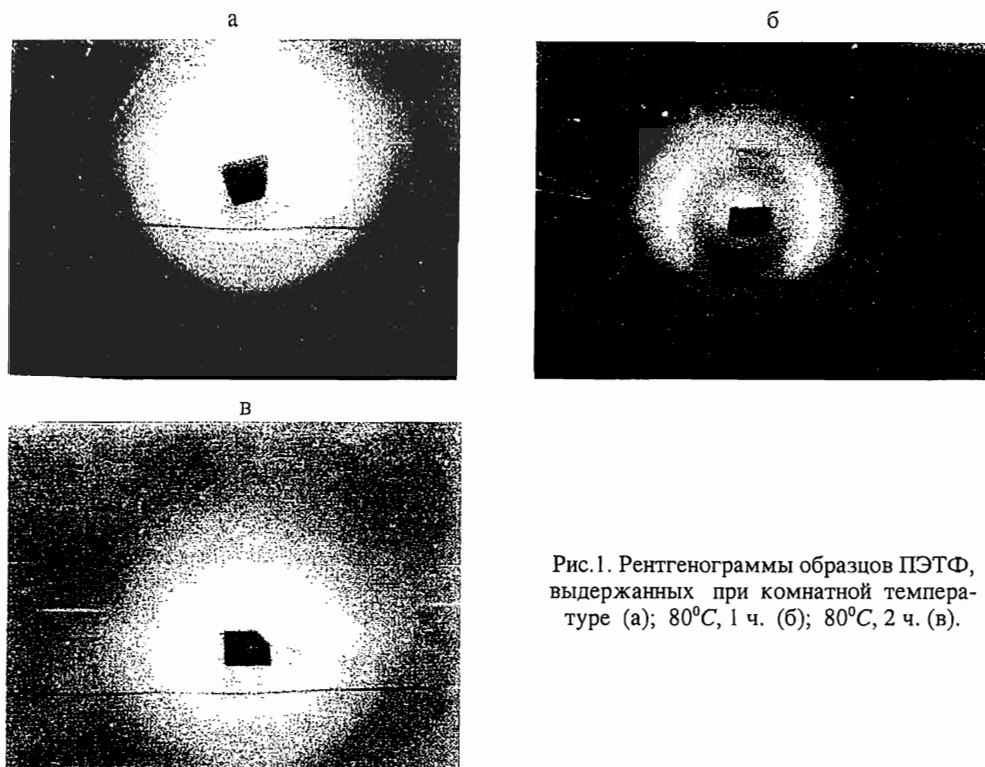


Рис.1. Рентгенограммы образцов ПЭТФ, выдержанных при комнатной температуре (а); 80°C , 1 ч. (б); 80°C , 2 ч. (в).

Как видно из рис. 1, а, при комнатной температуре в образце ПЭТФ имеются кристаллические образования, дающие дифракционные окружности под углами $\theta_1 = 9^{\circ}36'$, $\theta_2 = 14^{\circ}40'$. Судя по размытости первой и второй окружностей, размеры кристаллитов составляют 10^{-7} – 10^{-8} мм. Основная масса вещества находится в аморфном состоянии.

При выдержке образца выше 70°C (температура стеклования для ПЭТФ [5]), в данном случае 80°C , в течение 1 ч. максимально увеличивается кристаллическая фаза. Первая дифракционная окружность под углом $\theta_1 = 9^{\circ}36'$ расщепляется на две хорошо различимые дуги (рис. 1, б, $\theta_1 = 8^{\circ}40'$, $\theta_2 = 10^{\circ}30'$). Кроме того, возникает текстура: угол между вертикалью на пленке (ось технической обработки) и ориентировкой кристаллитов составляет $\varphi_{cp} = 38^{\circ}$. Разброс от угла ориентации $\pm 10^{\circ}$. Возникновение текстуры можно объяснить подвижностью макромолекул и их стремлением соориентироваться по оси формирования пленок ПЭТФ при $T=80^{\circ}\text{C}$.

При двухчасовом воздействии той же температуры (рис. 1, в) замечается замедление процесса текстурирования. Это, по-видимому, вызывается еще большим увеличением подвижности макромолекулы ПЭТФ, что и при-

водит снова к нарушению установленного упорядочения кристаллитов по оси ориентации.

При дальнейшем повышении температуры до 100°C дальнейшее нарушение ориентационного расположения кристаллитов ПЭТФ сопровождается уменьшением их размеров, что следует из рис. 2, а, б. Дифракционные кольца расширяются, а фон между ними увеличивается. Происходит уменьшение размеров кристаллитов и увеличение аморфной фазы.

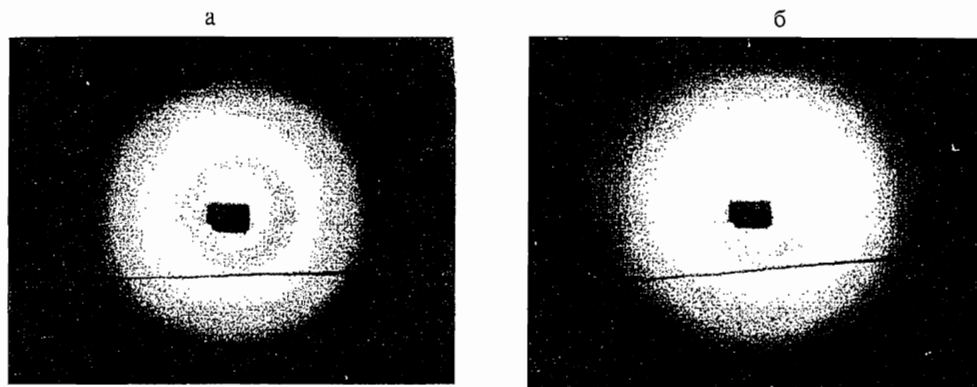


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ПЭТФ, выдержанных при 100°C , 1 ч. (а); 100°C , 2 ч. (б).

Как следует из рис. 2, а, процесс деструкции кристаллитов сопровождается поворотом кристаллитов в направлении, перпендикулярном текстуре. Если на образцах, подвергнутых нагреву до 80°C в течение 2 ч., отражающие кристаллиты в основном были ориентированы по оси формования, то в образцах, выдержанных 2 ч. при 100°C , они поворачиваются на 90° и располагаются перпендикулярно длинной оси пленки ПЭТФ.

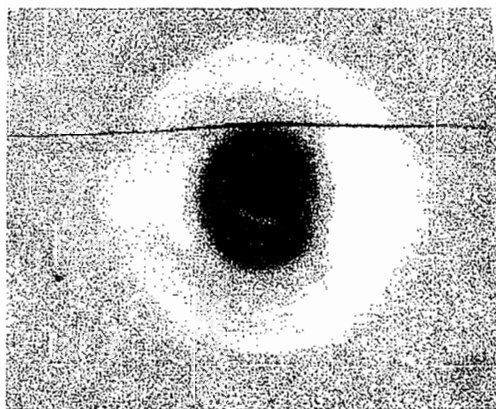


Рис. 3. Рентгенограмма образца ПЭТФ, выдержанного при 80°C 1 ч. (через месяц).

Как следует из рис. 3 текстура углубилась, кристаллиты ориентированы в нескольких направлениях (каждая дуга в перпендикулярном оси текстуры направлении, расщепилась на две, интенсивность увеличилась).

Согласно [5], процесс кристаллизации в надмолекулярной организации ПЭТФ ниже 70°C не может протекать сколько-нибудь заметно. Однако наши исследования показали, что процесс кристаллизации продолжается и при комнатной температуре.

Образцы ПЭТФ были также подвергнуты бомбардировке α -частицами и γ -лучами. Продолжительность облучения по 6 и 48 ч. Полученные рентгенограммы приведены на рис. 5, а, б.

Здесь в обоих случаях излучение приводит к увеличению аморфности ПЭТФ и к деструкции кристаллической фазы, причем γ -излучение больше способствует деструкции кристаллитов. Чем больше продолжительность излучения, тем глубже эти процессы. Разность в воздействии α - и γ -лучей на структуру ПЭТФ можно объяснить тем обстоятельством, что разрушительное влияние α -частиц на надмолекулярную структуру ПЭТФ, ввиду их чрезвычайной малости, невелико. Вероятность столкновения этих частиц с атомами ПЭТФ при межатомных расстояниях порядка 10^{-10} мала.

А γ -лучи, обладающие высокой энергией и длиной волны порядка 10^{-11} м, имеют большую вероятность соударения и разрыва атомных связей. Это приводит к большей деструкции надмолекулярной организации ПЭТФ (рис. 4, б). Надо заметить, из-за возникновения радикалов разрушенные связи сшиваются, что также приводит к увеличению аморфности образца.



Рис.4. Рентгенограммы образцов ПЭТФ, облученных по 48 ч.: α -частицами (а), γ -лучами (б).

Далее сняты рентгенограммы от образцов, полученных вне и под воздействием магнитного поля (рис.5, а, б). Как видим из рисунков, в надмо-



Рис. 5. Рентгенограммы образцов ПЭТФ, полученных вне (а) и под действием магнитного поля (б) (3500Э).

лекулярной структуре ПЭТФ, выпаренного под влиянием магнитного поля, образуются кристаллиты размером 10^{-5} – 10^{-4} см. Это можно объяснить тем обстоятельством, что ПЭТФ является парамагнетиком. При помещении в магнитное поле макромолекулы стараются расположиться по направлению вектора индукции, что и приводит к укрупнению кристаллитов. Изменение надмолекулярной организации ПЭТФ видно и визуально.

Обобщая вышеизложенное, можно сделать следующие выводы.

1. В отличие от данных [5], при нагревании ПЭТФ выше $T_{ст}$ (80°C в течение 1 ч. воздействия) в полимере максимально увеличивается степень кристалличности. Одновременно происходит ее текстурирование.

2. С увеличением температуры и времени воздействия размеры кристаллитов уменьшаются – увеличивается доля аморфной фазы.

3. Облучение γ -лучами приводит к деструкции надмолекулярной организации – наблюдается увеличение аморфной фазы с уменьшением кристаллической.

4. Магнитное поле приводит к образованию крупных кристаллитов размером 10^{-5} мм.

Кафедра физики твердого тела

Поступила 14.09.2002

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Изд-во Химия, 1978.
2. Новейшие методы исследования полимеров (Под. ред. Б. Ки). М.: Изд-во Мир, 1966.
3. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Изд-во Химия, 1966.
4. Гинзбург Б.М., Султанов Н. – Высоком. соедин., 2001, т. 43, № 4, с. 674–682.
5. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. М.: Изд-во Химия, 1968.

Ա.Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Վ.Ա. ԱՂԱԲԵԿՅԱՆ, Պ.Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ՋԵՐՄԱՅԻՆ, ՃԱՌԱԳԱՅԹԱՅԻՆ ԵՎ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ
ԱԶԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՆԹԱՐԿԱԾ ՊՈԼԻԷԹԻԼԵՆՏԵՐՖՏԱԼԱՏԻ
ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՓՈԼԻ ԳՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՌԵՆՏԱԳԵՆԱԳՐԱՅԻՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ամփոփում

Աշխատանքում ուսումնասիրված է պոլիէթիլենտերֆտալատի (ՊԵՏՖ) վերնոլեկուլային կառուցվածքի կախվածությունը ջերմաստիճանից և դրա ազդեցության տևողությունից: Յույց է տրված, որ 80°C -ի 1 ժ. ազդեցության դեպքում ՊԵՏՖ-ում դիտվում է բյուրեղային փուլի մեծագույն աճ, ի տարբերություն գրականության տվյալների, որոնց համաձայն լավագույն բյուրեղացման ջերմաստիճանը 110°C է:

Մագնիսական դաշտի ազդեցության դեպքում ՊԵՏՖ-ում առաջանում են խոշոր բյուրեղային կազմավորումներ 10^{-5} սմ չափի:

α - և γ -ճառագայթների ազդեցությունը հանգեցնում է եղած բյուրեղային փուլի քայքայմանը և ամորֆ փուլի աճին:

A.H. MARTIROSIAN, V.N. AGHABEKIAN, P.A. GRIGORIAN

X-RAY INVESTIGATIONS OF CRYSTALLINE PHASE IN
POLYETHYLENTEREFTALAT SUPERMOLECULAR STRUCTURE
INFLUENCED BY THE THERMAL , RADIATION AND MAGNETIC
EFFECTS

Summary

The temperature dependence of the polyethilentereftalat supermolecular structure is investigated. It is shown, that the most crystalline phase is formed at 80°C temperature (1 hour) inlike the literature data according to which the most crystalline phase is formed at 110°C .

Crystalline formations size 10^{-5} cm are formed in polyethilentereftalat at the magnetic field influence.

α - and γ -radiation influences destroy the crystalline phase and increase the amorphous phase.