

ՀՀ գիտությունների ազգային սպորտիս
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РА

ՀՀ ԳԱՄ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԿԻՐԱՊԱԿԱՆ ՊՐՈԲԼԵՄՆԵՐԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНЫХ ПРОБЛЕМ ФИЗИКИ НАН РА

A 01.04.07
Ф - 375

Ձեռագրի իրավունքով
На правах рукописи

ՍՈՒՐԵՆ ՍԵԴՐԱԿՈՎԻ ԺԵԼԵԿՅԱՆ
СУРЕН СЕДРАКОВИЧ ФЕЛЕКЯН

УДК 541(64+127):539.2

"ՊՈԼԻԵԹԻԼԵՆԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ԿԱՌՈՒԹՎԱԾՔԱՅԻՆ
ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ γ -ՃԱՌԱԳԱՅՔԱԿՐՄԱՆ ԸՆԹԱՅՐՈՒՄ"
"ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ
В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПРИ γ -ОБЛУЧЕНИИ"

(01.04.07 - Պինդ մարմնի ֆիզիկա)
(01.04.07 - ֆիզիկա ամուրի ամուրի)

Ֆիզիկա-մաթեմատիկական գիտությունների թեկնածուի
գիտական աստիճանի հայցման թեկնածուի
Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико - математических наук

ԵՐԵՎԱՆ - 1995
ЕРЕВАН - 1995

Работа выполнена на кафедре молекулярной физики
Ереванского государственного университета

Научный руководитель : канд. физ-мат. наук, с.н.с. В.И.Варданян

Официальные оппоненты : доктор физ-мат. наук А.Ц.Саркисян
доктор физ-мат. наук М.Х.Минасянц

Ведущая организация : Институт физических исследований
НАН Армении.

Защита состоится "11" апреля 1995г. в 13⁰⁰ часов на заседании
Специализированного совета Д 005.20.01 по присуждению ученой
степени доктора физико-математических наук при Институте
прикладных проблем физики НАН РА по адресу:
375014, Ереван - 14, ул. Гр. Нерсисяна 25.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института прикладных проблем физики НАН РА.

Автореферат разослан "7" марта 1995г.

Ученый секретарь Специализированного
Совета, кандидат физ-мат. наук

М.А.Саркисян

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одна из основных проблем физики полимеров сводится к изучению особенностей изменения структурных и термодинамических параметров макромолекулярных систем, стимулируемых воздействием внешних факторов. Эти изменения зависят и от природы полимера и от вида воздействующего фактора. Очевидно, что изменения свойств полимеров обусловлены физическими и химическими превращениями, инициируемые внешними воздействиями. Именно поэтому при изучении влияния воздействия внешних факторов на макроскопические свойства аморфно-кристаллических полимеров необходимо иметь не только достаточно полную информацию о перестройках на молекулярном и надмолекулярном уровнях, но и о характере взаимодействий, имеющих место между ними.

Анализ литературного материала свидетельствует, что при решении этой задачи основное внимание исследователей привлекает, (в силу особой сложности макромолекулярной системы), изучение отдельных химических процессов и на этой основе предпринимаются попытки прогнозирования свойств полимеров. Нам представляется, что этим и определяется отсутствие до настоящего времени сколько-нибудь общей теории, построенной на основе изучения отдельных микропроцессов или структурных и термодинамических исследований, позволяющих прогнозировать поведение физико-механических свойств полимеров, находящихся под воздействием внешних факторов.

Последовательные структурные и термодинамические исследования позволили нам совместно с сотрудниками кафедры молекулярной физики и биофизики ЕГУ сформулировать относительно простые, но достаточно универсальные модельные представления о старении полимеров. Исследования, проводимые с полимерами различной степени кристалличности и разветвленности свидетельствуют о большой скорости сшивкообразования в аморфных областях. Однако, из результатов последних исследований следует, что при γ -обработке значительным изменениям подвергаются и кристаллические участки полиэтилена. Естественно, что задача о выявлении механизмов этих изменений, их роли в поведении удельной энтальпии плавления в зависимости от дозы γ -облучения и, наконец, интерпретация экспериментальных результатов с единой точки зрения, является чрезвычайно важной и весьма актуальной как с научной, так и практической точки зрения.

Цель работы. Учитывая важность выбора энтальпии плавления в качестве параметра, отражающего в интегральной форме процесс молекулярных изменений в аморфно-кристаллических полимерах, перед автором настоящей работы были поставлены следующие задачи:

1) выбор моделей актов молекулярного изменения в кристалле;
2) количественно оценить энергетический вклад каждого такого акта молекулярного изменения;

3) вычисление энтальпии плавления кристалла полимера с учетом молекулярных изменений в кристаллических областях.

4) оценка дефектности кристаллов исходя из экспериментального значения энтальпии плавления полимера.

Научная новизна. Установлено, что при γ -облучении существенным изменениям подвергаются кристаллические участки аморфно-кристаллического полимера, чем обусловлено поведение параметров элементарной ячейки и энтальпии плавления полимера от дозы γ -облучения;

- предложена модель молекулярных превращений в кристаллите γ -облученного полиэтилена, хорошо согласующаяся с накопленным экспериментальным материалом;

- создано математическое обеспечение для ЭВМ по расчету энергии когезии мономерного звена полиэтилена;

- отработана методика вычисления энтальпии плавления полиэтиленового образца по данным РСА, независимая от калориметрии;

- показано, что спад кривой зависимости энтальпии плавления от дозы свыше 175 Мрад обусловлен расширением элементарных ячеек кристаллита полиэтилена при комнатной температуре в зависимости от дозы γ -облучения;

- разработана методика вычисления энтальпии плавления участков кристаллита содержащих молекулярное превращение;

- предложена методика определения объемной доли участков, содержащих разрывы основной цепи;

Основные положения, выносящиеся на защиту. При воздействии γ -облучения на полиэтилен изменениям подвергаются как аморфные, так и кристаллические участки. При малых (< 175 Мрад) дозах основную роль в поведении свойств облученного полимера играют процессы деструкции и докристаллизации. Тем временем по ИК данным происходит накопление разрывов основных цепей в кристаллических участках.

В районе доз ~150 Мрад процессы докристаллизации в основном завершаются, а накопленные превращения в кристаллитах, приводящие к

уменьшению энтальпии плавления кристаллитов, начинают противостоять росту ΔH обусловленному процессами докристаллизации.

Свыше доз 175 Мрад за характер поведения кривой ΔH , а также ступенчатый характер температурной зависимости параметра элементарной ячейки, ответственны процессы, протекающие в кристаллических участках.

Поведение энтальпии плавления от дозы облучения обусловлено изменением энергии когезии звена в кристалле, вызванное разрывом макромолекулярной цепи.

Разработана программа расчета изменений параметров элементарной ячейки кристаллита с учетом разрыва основной цепи макромолекулы.

Показано, что увеличение параметров элементарной ячейки γ -облученного полиэтилена при комнатной температуре обусловлено появлением ненасыщенных химических групп в кристалле.

Предложена методика вычисления энтальпии плавления кристаллов полиэтилена на основе данных РСА, независимая от калориметрии.

Научная и практическая ценность. Экспериментальные исследования привели к модели разрыва основной цепи в кристаллических участках аморфно-кристаллического полиэтилена, которая вполне может быть использована и для других полимеров того же класса. Модель позволяет получить важную информацию о структурных изменениях в процессе радиационного воздействия, в частности, определяется доля дефектных структур и их энергетические характеристики. Это позволяет отслеживать кинетику накопления таких дефектов, что может служить инструментом для оценки радиационной стойкости полимерных материалов.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на заседаниях Проблемного межведомственного совета по синтетическим материалам при Президиуме АН СССР (1986 г.), на техническом совещании по вопросу проведения работ по теме "Нептун" (Исследование свойств полимерных материалов и прогнозирование их длительной работоспособности) (1985 г.), на всесоюзной конференции "Проблемы физики и прочности полимеров" (Душанбе, 1990 г.), на научных сессиях профессорско-преподавательского состава физического факультета ЕГУ (Ереван, 1985-1994 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано шесть работ и две находятся в печати.

Структура работы. Диссертация содержит 92 страниц, в том числе, 17 рисунков, 11 таблиц, список цитируемой литературы из 92 наименований.

В первой главе дан обзор литературы по организации аморфно-кристаллических полимеров и по влиянию внешних факторов на структуру и свойства полимеров. Во второй главе приводятся описания методик исследования. Третья глава посвящена калориметрическим, рентгенографическим (под большими и малыми углами), ИК-спектрофотометрическим и ультразвуковым исследованиям полиэтилена, подвергнутого γ -облучению. Четвертая глава посвящена вычислению энергии когезии мономерного звена в кристалле полиэтилена. Предложена модель молекулярного превращения в кристаллите и произведена оценка дефектности кристаллов при γ -облучении.

Работа подытоживается заключением и выводами.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации дан обзор современных представлений о структуре аморфно-кристаллических полимеров, фазовых превращениях, реализуемых в них, а также о процессах, протекающих в полиэтилене под воздействием γ -облучения, приводящего в конечном счете к изменению его макроскопических свойств. Анализ литературных данных свидетельствует, что исследования по старению полиэтилена при γ -облучении в основном посвящались анализу сопутствующих химических изменений. Однако отсутствуют достаточно достоверные данные о радиационном воздействии непосредственно на кристаллиты полиэтилена. В конце первой главы дается постановка задачи.

Во второй главе приводятся характеристики объекта исследования - ПЭВД, и описываются методы обработки и исследования изучаемых образцов.

Все полиэтиленовые образцы подвергались γ -облучению. Облучение осуществлялось на установке РХМ-20 (источник ^{60}Co). Интенсивность облучения 0.4 Мрад/час. Температура на поверхности образцов в процессе обработки не превышала 40 °C.

Для решения поставленных задач были использованы следующие методы исследования: дифракция рентгеновских лучей под малыми и большими углами, дифференциальная сканирующая калориметрия, ультразвуковой метод определения плотности и инфракрасная спектроскопия.

Рентгенструктурные исследования проводились на установке ДРОН-3 в широком диапазоне температур (от комнатной температуры до температуры плавления образцов) на линии Cu_{α} (для подавления линии Cu_{β}

использовали никелевый фильтр толщиной 16 мкм). Для проведения температурных исследований была изготовлена специальная печь с держателем образцов и терморегулятором температуры, позволяющим осуществлять термостатирование с точностью ± 0.5 °C. Степень кристалличности оценивали по методу разложения кривой дифракции на три гауссовы кривых (две соответствовали кристаллическим областям и одна - аморфному гало). Максимальная погрешность в определении степени кристалличности составляет ± 1.5 %. Межплоскостные расстояния вычислялись по соотношению Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

где λ - длина волны рентгеновского излучения (для линии Cu_{α} - 1.54 Å), θ - угол отражения, d_{hkl} - межплоскостные расстояния, n - порядок отражения. Значения угла отражения определяли с точностью 0.01°.

Калориметрические исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-2М.

Энтальпия плавления определялась сравнением площадей под кривыми плавления исследуемого и калибровочного (индий) образцов. Базовую линию проводили методом касательных. Максимальная ошибка в определении $\Delta h_{пл}$ составляла ± 1.5 кал/г.

Инфракрасные спектры пленок ПЭВД толщиной 50 мкм были сняты на спектрофотометре "Spekord-75IR". Спектральная область исследований 400 - 4000 cm^{-1} . Относительная степень кристалличности для исследуемых полиэтиленовых образцов определялась по отношению оптических плотностей полос 731 к 720 cm^{-1} .

Плотности полиэтиленовых пленок определяли по ультразвуковой методике. Скорость распространения ультразвуковой волны в полиэтиленовой пленке связана с плотностью ρ выражением

$$V = A \cdot \rho + B \quad (2)$$

где A и B являются экспериментальными постоянными методики, зависящими только от типа полимерных образцов. Для полиэтилена

$$A = 2.6 \cdot 10^8 \text{ см}^4/\text{г} \cdot \text{сек}, \quad B = -2.36 \cdot 10^8 \text{ см}/\text{сек}.$$

В третьей главе приводятся результаты экспериментального исследования влияния γ -облучения на структурные и термодинамические параметры аморфно-кристаллического полиэтилена.

На кривых плавления обработанных пленок появляется низкотемпературный эндотермический минимум, температура локализации и величина которого увеличивается с ростом дозы облучения. Так, например, температура локализации этого эффекта меняется от 49°C (при дозе 1.2 Мрад) до 60°C (при дозе 300 Мрад). При высоких дозах облучения (после 100 Мрад) на кривых плавления появляется еще один минимум - высокотемпературный, локализованный при температуре 83°C для образцов, облученных дозой 100 Мрад. Если низкотемпературный минимум при перекристаллизации исчезает, то высокотемпературный для доз свыше 175 Мрад - остается. При этом наблюдается малое смещение температуры основного минимума плавления в сторону низких температур. Удельная энтальпия плавления для мало облученных образцов (до 10 Мрад) составляет приблизительно 120 дж/г. Далее происходит рост Δh до дозы облучения 150 Мрад, после чего заметен резкий спад (рис.1). По нашему

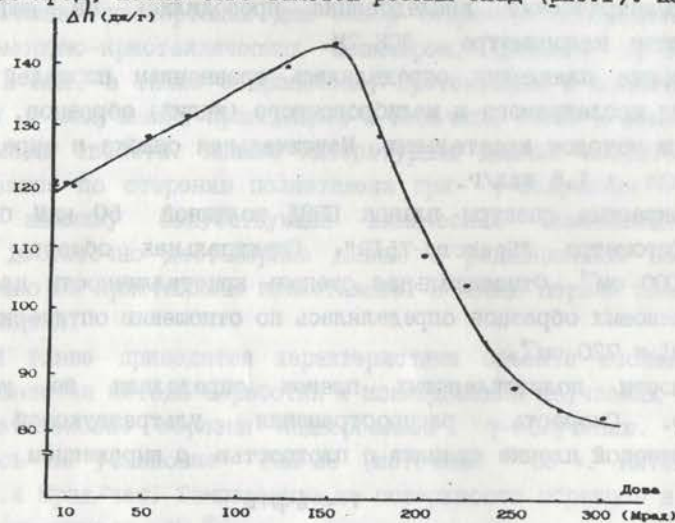


Рис.1. Зависимость удельной энтальпии плавления от дозы γ -облучения.

мнению, факт сохранения высокотемпературного эффекта на кривых повторного плавления только после дозы облучения свыше 175 Мрад и резкое уменьшение удельной энтальпии плавления в этом же интервале доз облучения, связано с необратимыми структурными изменениями именно в кристаллических участках полиэтилена, что подтверждают результаты РСА.

Результаты рентгеноструктурных исследований γ -облученных полиэтиленовых пленок при комнатной температуре показаны в табл.1 и 2. Из табл.1 следует, что степень кристалличности X с дозой облучения растет за счет образования новых кристаллических участков (плавлением которых обусловлен низкотемпературный минимум на калориметрических кривых) и докристаллизации, о чем свидетельствуют результаты РСА под малыми углами (рост средней толщины ламелл l и спад средней толщины аморфного слоя - $l_{ам}$, см. табл.2).

ТАБЛИЦА.1. Зависимость межплоскостных расстояний и степени кристалличности от дозы γ -облучения.

Доза (Мрад)	0	50	70	100	125	150	175	200	225	250	275
X	46.5	51.0	52.7	55.0	58.0	59.8	61.5	62.0	62.8	63.2	63.5
d_{110}	4.140	4.142	4.143	4.145	4.146	4.148	4.149	4.152	4.152	4.153	4.153
d_{200}	3.737	3.736	3.738	3.742	3.746	3.751	3.750	3.752	3.754	3.758	3.758

ТАБЛИЦА.2. Зависимость плотностей (рентгеновской $\rho_{рент}$ и ультразвуковой ρ), большого периода L , средних толщин ламелл l и аморфного слоя $l_{ам}$ от дозы γ -облучения.

Доза (Мрад)	0	10	50	70	125	150	175	200	225
$\rho_{рент}$	0.9083	0.9115	0.9152	0.9164	0.9227	0.9247	0.9285	0.9269	0.9277
ρ	0.9092	0.9114	0.9145	0.9167	0.9223	0.9244	0.9254	0.9254	0.9260
L (А)	176	176.3	178	180	180	180	181	182	182
l (А)	79.2	82.2	90.8	94.9	104.6	107.6	111.3	113.1	114.3
$l_{ам}$ (А)	96.8	94.1	87.2	85.1	75.4	72.4	69.7	68.9	67.7

Существование высокотемпературного минимума на калориметрических кривых мы связываем с необратимыми изменениями в кристаллических областях. В табл. I приведены значения межплоскостных расстояний для γ -облученных образцов при комнатной температуре. Начиная с доз примерно 125-150 Мрад и выше, наблюдается их увеличение. Это значит, что изменению подвергаются и кристаллические участки. Этот вывод подтверждают результаты рис. 2, где приведены зависимости межплоскостных расстояний от температуры для исходного и облученных (225 и 300 Мрад) образцов.

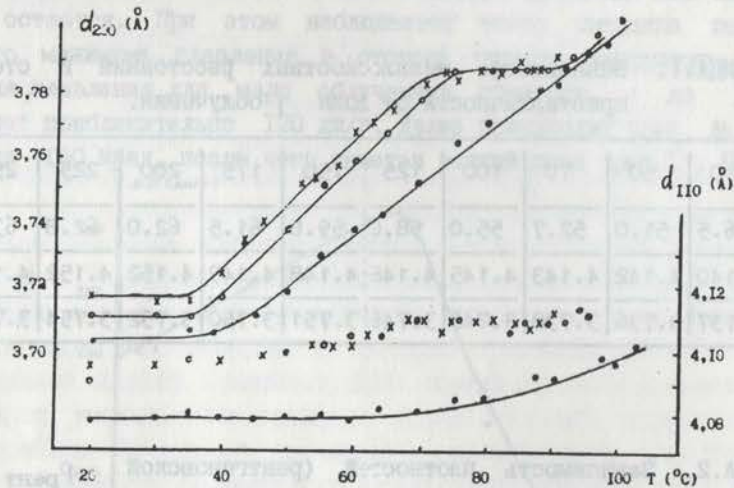


Рис. 2. Температурная зависимость межплоскостных расстояний:
 • - исходный образец, о - γ -облученный образец (225 Мрад),
 x - γ -облученный образец (300 Мрад),

Как видно из этого рисунка, температурное поведение межплоскостных расстояний исходного образца имеет плавный характер, а для γ -облученных образцов наблюдается плато (сохраняется после перекристаллизации) порядка 10°C , после чего снова наблюдается его увеличение. Это означает, что образованные дефектные участки нового типа плавятся при более низких температурах, чем основная часть кристаллических областей. Температурный интервал в котором проявляется плато, совпадает с интервалом появления высокотемпературного эндотермического минимума на калориметрических кривых плавления.

Дефектные участки экспериментально обнаруживаются только после доз облучения больших 150 Мрад, при которой вся аморфная область полимера и складчатые поверхности кристаллитов фиксированы поперечными связями, что приводит к сохранению высокотемпературного минимума на калориметрических кривых при повторном плавлении.

Из сравнения значений плотности вычисленной из рентгеновских данных ($\rho_{\text{рент}}$) и плотности полученной ультразвуковым методом (ρ), (табл. 2) следует, что γ -облучение приводит к уменьшению плотности аморфных участков, а результаты ИК-спектрофотометрических исследований свидетельствуют о росте ненасыщенных транс-виниленовых групп.

В четвертой главе формулируется модель разрыва основной цепи в кристаллитах полиэтилена с образованием концевых групп типа $-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$, вокруг которых увеличиваются параметры элементарных ячеек. Это означает, что γ -облученный кристаллит будет содержать элементарные ячейки двух типов с различными параметрами, а экспериментальные параметры будут представлять линейную комбинацию параметров двух типов ячеек. Следовательно, с увеличением дозы облучения или числа оборванных макромолекул в кристаллите, будет наблюдаться увеличение экспериментально определенных параметров, что и наблюдается (табл. I). Модель позволяет понять и температурное поведение межплоскостного расстояния d_{200} при высоких дозах (рис. 2). Так как кристаллит состоит из двух типов ячеек, которые имеют в принципе разные коэффициенты температурного расширения, то этим и определяется ступенчатый характер.

Следующим этапом является вычисление энергии когезии мономерного звена полиэтилена в кристаллите методом атом-атом потенциалов. Для этого определяются координаты всех атомов входящих в объем суммирования и рассматриваются все парные взаимодействия с атомами мономерного звена в начале системы координат. Вычисления проводятся в предположении, что взаимодействие атомов несвязанных валентно описывается потенциалом типа (6- \exp):

$$U(r) = - A \cdot r^{-6} + B \cdot \exp(-\alpha \cdot r) \quad (3)$$

который используется для вычисления энергии межмолекулярного взаимодействия в низкомолекулярных соединениях и кристаллическая решетка является бесконечной.

Рассматривая расплав кристаллита как псевдогексагональную структуру (так как при температурах близких к температуре плавления полиэтилена дифракционная кривая представляет один широкий пик, которую связываем

с отражениями от плоскостей 100 псевдогексагональной структуры) вычисляется энергия когезии мономерного звена в расплаве и, используя результаты РСА под большими углами, предлагается независимая от калориметрии методика оценки удельной энтальпии плавления полимерного образца по формуле

$$\Delta h = \{ [U_{\text{аморф}} - U_{\text{крист}}(a,b)] \cdot X \} / 2.8 = \Delta H \cdot X \quad (4)$$

где величина 2.8 определяет переход Δh в кал/г, а ΔH - удельная энтальпия плавления кристаллита.

В рамках предложенной модели (два типа областей с различием параметров ячеек)

$$\Delta H = \Delta H_0 \cdot (1-\phi) + \Delta H_1 \cdot \phi \quad (5)$$

где ΔH_0 - относится к областям исходного, а ΔH_1 - к областям нового (содержащим модифицированную концевую группу типа $\text{CH}=\text{CH}_2$) типа, и ϕ - объемная доля новых областей.

Ясно, что для вычисления ΔH_1 необходимо определить параметры элементарных ячеек вокруг оборванной макромолекулы. Были рассмотрены группы типа $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$. Показано, что появление одной такой группы в кристаллите полиэтилена при значениях $n=10,20$ приводит к

ТАБЛИЦА.3. Значения наименьших энергий когезии, удельной энтальпии плавления бесконечного кристалла ΔH_{∞}^* и ΔH_1 для группы $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ при разных n .

n	$U_{\text{расчет}}(\text{min})$	ΔH_{∞}^*	ΔH_1
1	- 45.1774	227.4	194.2
5	- 143.0177	269.5	236.3
10	- 265.3468	279.1	245.9
20	- 510.0088	284.5	251.3

образованию элементарных ячеек вокруг оборванной цепи с увеличенным на 0.04-0.05 Å параметром а. CH_2 группа не приводит ни к каким особым изменениям, так как нормально помещается в решетке. В табл.3 приведены

значения ΔH_1 при $n=1,5,10,20$. Как видно из таблицы, вычисленные значения ΔH_1 сильно зависят от n . Это наводит на мысль, что величина $1/n$, определяющая расчетную долю модифицированных групп некоторым образом моделирует накопление таких групп в системе. Однако необходимо тщательное изучение поведения вычисляемых параметров в зависимости от n .

ТАБЛИЦА.4. Зависимость значений ϕ и ΔH от дозы γ -облучения и сопоставление величин $\Delta h_{\text{кал}}$ и $\Delta h_{\text{расчет}}$ при разных n .

Доза Мрад	$\Delta H_{\text{экс}}$ дж/г	n = 1		n = 5		n = 10		$\Delta h_{\text{кал}}$ дж/г	$\Delta h_{\text{расчет}}$		
		ϕ	ΔH	ϕ	ΔH	ϕ	ΔH		n=1	n=5	n=10
0.01	260.4	0.04	257.2	0.07	258.2	0.08	258.7	116.4	119.6	120.1	120.3
5	259.3	0.06	255.9	0.10	257.5	0.12	258.1	119.3	117.7	118.5	118.7
10	261.4	0.00	259.8	0.00	259.8	0.00	259.8	121.8	121.1	121.1	121.1
50	261.8	0.02	258.5	0.03	259.1	0.04	259.2	133.5	131.8	132.1	132.2
70	258.8	0.06	255.9	0.10	257.5	0.12	258.1	136.4	134.9	135.7	136.3
100	257.0	0.14	250.6	0.23	254.4	0.28	255.9	137.9	137.8	139.9	140.7
125	241.4	0.22	245.4	0.37	251.1	0.44	253.7	140.0	142.3	145.6	147.1
150	245.7	0.32	238.8	0.53	247.3	0.64	250.9	146.9	142.8	147.9	150.3
175	220.0	0.30	240.1	0.50	248.1	0.60	251.5	135.3	147.7	152.6	154.7
200	157.7	0.34	237.5	0.57	246.4	0.68	250.3	97.8	147.3	152.8	155.2
225	152.7	0.38	234.9	0.63	245.0	0.76	249.2	95.9	147.5	153.9	156.3
250	158.7	0.46	233.6	0.77	241.7	0.92	247.0	100.3	147.6	152.8	156.1
275	168.0	0.46	233.6	0.77	241.7	0.92	247.0	106.7	148.3	153.5	158.5
300	142.5	0.48	228.3	0.80	241.0	0.96	246.5	90.5	145.0	153.0	156.5

Аналогично с (5)

$$a_{\text{эксп}} = a_0 \cdot (1-\phi) + a^* \cdot \phi \quad (6)$$

где a_0 и a^* значения параметра a для нормальных и дефектных ячеек, или $a_{\text{эксп}} = a_0 + \phi \cdot \Delta a$, где $\Delta a = a^* - a_0$, откуда

$$\phi^{(n)} = (a_{\text{эксп}} - a_0) / \Delta a^{(n)} \quad (7)$$

Для каждого n выбираются те значения параметра Δa , которые соответствуют наименьшему значению величины энергии когезии. Результаты вычислений ϕ по формуле (7) в зависимости от дозы γ -облучения приведены в табл.4. Там же приведены значения ΔH - удельной энтальпии плавления кристаллита, вычисленные по формуле (5), а также значения удельной энтальпии плавления полимерных образцов вычисленные по формуле

$$\Delta h = \Delta H \cdot X / 100 \% \quad (8)$$

где X - рентгеновская степень кристалличности образцов.

Анализ табл.4 показывает, что вычисленные значения Δh мало отличаются от $\Delta h_{\text{кал}}$ при значениях $\phi < 0.3$ для всех n . Хотя величина $1/n$ в некоторой степени моделирует процесс накопления дефектов, она все же не является адекватной. Факт хорошего совпадения вычисленных значений с экспериментальными при $\phi < 0.3$ указывает на применимость модели линейных комбинаций при данных дозах.

Что же касается больших доз (или большой доли дефектов $\phi > 0.3$), то при таких высоких концентрациях концепция идеального газа дефектов, естественно, неприменима. Действительно, для объемноцентрированных решеток порог протекания, т.е. та минимальная концентрация дефектов, которая приводит к появлению кластеров дефектов бесконечной длины, соответствует именно концентрации порядка 0.3. Поскольку кристаллическая решетка полиэтилена тоже является объемноцентрированной, то полученный результат прямо указывает на сильное влияние перекрытия образованных дефектных участков. Это и приводит к резкому уменьшению ΔH_1 и соответственно калориметрической энтальпии плавления.

Таким образом, предложенная модель адекватно описывает процесс радиационного воздействия до доз ~ 175 Мрад. Выше этой дозы модель разрыва основной цепи с модификацией может описать процесс только с учетом перекрытия дефектов.

В В О Д Ы

1. Показано, что радиационное воздействие влияет непосредственно на кристаллиты, что подтверждается сопоставлением калориметрической и РКП кривых и поведением высокотемпературного минимума при повторном плавлении.

2. Собрана установка по определению плотности полиэтиленовых пленок.

3. Разработан пакет программ для расчета энергии когезии звена в кристалле полиэтилена.

4. Предложена независимая от калориметрии методика вычисления энтальпии плавления с использованием результатов РСА и расчетов энергии когезии.

5. На основании спектроскопических и РСА данных предложена модель изменений в кристаллитах, появляющихся в них вследствие разрыва основной цепи макромолекулы с модификацией концевой группы грушой, содержащей C=C связь.

6. На основании предложенной модели вычислены параметры элементарной ячейки и энтальпия плавления кристаллита.

7. Показано, что при превышении пороговой дозы в 175 Мрад температурное поведение d_{200} имеет ступенчатый характер, который обусловлен наличием дефекта в кристаллите, связанном с увеличением размера ячейки вокруг модифицированной группы.

8. Предложена методика определения концентрации таких дефектов для оценки степени радиационного воздействия на полиэтилен.

9. Экспериментально показано, что предел применимости приближения идеального газа дефектов соответствует порогу протекания в теории перколяции для объемноцентрированных решеток.

10. Рассмотрены подходы к применению модели на случай высоких доз γ -радиации с учетом взаимодействия, перекрытия и кластеризации дефектов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Асланян В.М., Варданян В.И., Аветисян М.Г., Фелекян С.С., Айвазян С.Р. Рентгенографические исследования γ - и УФ-облученных полиэтиленовых пленок. - Уч.записки ЕГУ, 1984, N.1, с.151-152.

2. V.M. Aslanian, V.I. Vardanian, M.G. Avetisyan, S.S. Pelekian. Effect of radiation on the crystallinity of low-density polyethylene. Polymer, 1987, vol. 28, p.755.

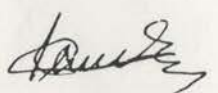
3. Асланян В.М., Фелюкян С.С., Варданян В.И. Влияние γ -излучения на структуру ПЭВД.- Пласт.массы, 1989, N 4, с.34-35.
4. Асланян В.М., Фелюкян С.С., Варданян В.И. Влияние УФ-облучения на структуру ПЭВД.- Пласт.массы, 1989, N 10, с.30-32.
5. Фелюкян С.С., Варданян В.И., Бархударян В.Г. К механизму разрушения пленок ПЭВД под воздействием γ -облучения.- Тез.докл.Всесоюз.конф. "Проблемы физики и прочности полимеров", Душанбе, октябрь 1990, с.24.
6. Фелюкян С.С., Варданян В.И., Бархударян В.Г. Поведение структурных параметров ПЭ при γ -облучении.- Тез.докл.Всесоюз.конф. "Проблемы физики и прочности полимеров", Душанбе, октябрь 1990, с.37.

"ՊՈԼԻԷթիլենի թերմոօքսիդացումը եւ ԿԱՌՈՒԹՎԱԾՔԱՆՈՒՄԻ ԱՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴՆԱՄԱԳԱՅՅԱՆՄԱՆ ԸՆԹԱՍՏՐՈՒՄ"

ՕԻ-04-07 պինդ մարմնի ֆիզիկա մասնագիտությամբ թեկնածուական թեզի ամփոփագիր

Ներկայացված աշխատանքը նվիրված է γ -ճառագայթահարված պոլիէթիլենային թաղանթների ունեցած կառուցվածքային անալիտի, միկրոկալորիմետրիայի, ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպի և խորաթյան որոշման ուլտրաձայնային մեթոդներով շարժման արագացումը: Երբ γ է սրվել, որ ճառագայթման ազդեցությանը վազընթաց սեղի է ունենում ունեցնող բյուրեղային թաղանթի միջավայրում: Ներկայացված աշխատանքը նվիրված է մեծացում սենյակային շերտատեղանում (իսկ 150 Մոտո դույլից Նեստ նրանց շերտատեղանային կառուցվածքները աստիճանաձև սնուցում են), ինչպես նաև սրանս-վինիլենային չհագեցած թաղանթի կառուցում: Հնարավոր է փորձական արդյունքների վրա առաջարկվում է բյուրեղային մեկը շերտի խմբի մոդելը՝ $\text{CH}=\text{CH}_2$ և $-\text{C}_2\text{H}_5$ խմբերի առաջացումը: Օգտագործելով ունեցնող կառուցվածքային անալիտից ստացված արդյունքները, առաջարկվում է առաջադրված պոլիէթիլենի մոնոմերային օղակի կոդայիային էներգիայի հաշվարկման եղանակով նմանների հաշման անսակարար էնթալպիայի որոշման միկրոկալորիմետրիայից անկախ մեթոդ: Անհարկվող մոդելի շրջանակներում γ -ճառագայթահարված բյուրեղը դիտարկելով որպես նորմալ և նոր սիպի սիրույթների համակցություն, առաջարկվում է այդ նոր սիպի սիրույթների ծավալային պարունակության որոշման մեթոդիկա: նմանների հաշման էնթալպիայի հաշվարկային և փորձական արժեքների համադրմամբ ցույց է սրվում, որ առաջարկված մոդելը քանակապես նկարագրում է այս մեծության վարքը մինչև 200 Մոտո դույլ, որից Նեստ դեֆեկտների իդեալական գալի մոտոկորույթները դառնում է անընդունելի և մեղմից կարելի է օգտվել միայն հաշվի առնելով դեֆեկտների անընդ կլաստների առաջացումը:

Ստացված արդյունքները կարող են ունենալ ինչպես գիտական, այնպես էլ գործնական նշանակություն:



1805. 20. 8. 1