

УДК 541.64

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ γ -ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ РЕНТГЕНСТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ

С. С. ФЕЛЕКЯН, В. Ф. МОРОЗОВ, В. И. ВАРДАНЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 18 января 1996г.)

Для объяснения изменений параметров элементарных ячеек γ -облученного полиэтилена предложена модель разрыва основной цепи внутри кристалла с учетом модификации концевых групп, образующихся при разрыве основной цепи. Вычислена энтальпия плавления кристаллов полиэтилена независимым от калориметрии методом.

Известно, что γ -облучение влияет на кристаллические участки полиэтилена: увеличиваются степень кристалличности и параметры кристаллической решетки (см. табл.) [1—3]. Рост степени кристалличности объясняется эффектами деструкции и докристаллизации, а изменению параметров кристаллической решетки не было дано четкого объяснения.

Целью настоящей работы является объяснение поведения параметров кристаллической решетки в зависимости от дозы γ -облучения аморфно-кристаллического полиэтилена на основе модели, учитывающей воздействие γ -облучения на кристаллическую фазу, и вычисление энтальпии плавления этой фазы.

Модель формулируется следующим образом: γ -облучение приводит к обрыву основной цепи в кристаллической области с модификацией концевых групп типа $-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$. Обрыв цепи с модификацией приводит к изменению параметров элементарных ячеек вокруг разрыва. Таким образом, в γ -облученной системе будут существовать два типа ячеек, а экспериментально определяемые параметры представляют линейную комбинацию параметров двух типов ячеек. Отсюда следует, что с увеличением дозы облучения, или числа оборванных макромолекул в кристалле, будет наблюдаться увеличение экспериментально определенных размеров элементарных ячеек кристаллитов.

Появление $-\text{CH}=\text{CH}_2$ группы в кристалле полиэтилена изменяет картину межмолекулярных взаимодействий, что безусловно приведет как к изменению энергии когезии, связанной с энтальпией плавления кристалла, так и к изменению параметров элементарных ячеек.

Энергия на моль мономерного звена ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) полиэтилена в кристалле (далее энергия когезии кристалла) рассчитывается методом атом-атом потенциалов. Расчет основывается на утверждениях

ТАБЛИЦА. Зависимость параметров элементарной ячейки от дозы γ -облучения (по данным работы [2]).

| Доза (Мрад) | a (Å) | b (Å) |
|-------------|---------|---------|
| 0 | 7.474 | 4.973 |
| 5 | 7.476 | 4.977 |
| 10 | 7.470 | 4.977 |
| 50 | 7.472 | 4.977 |
| 70 | 7.476 | 4.977 |
| 100 | 7.484 | 4.978 |
| 125 | 7.492 | 4.981 |
| 150 | 7.502 | 4.978 |
| 175 | 7.500 | 4.981 |
| 200 | 7.504 | 4.985 |
| 225 | 7.508 | 4.983 |
| 250 | 7.516 | 4.983 |
| 275 | 7.516 | 4.983 |
| 300 | 7.518 | 4.982 |

[4, 5], что 1) все макромолекулы полиэтилена в кристаллических участках имеют транс-конформацию (плоский зигзаг), 2) в кристаллитах полиэтилена элементарная ячейка имеет орторомбическую симметрию, 3) полиэтилен является гомополимером с эквивалентными звеньями.

Результаты вычислений энергии когезии такой плоской группы ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) в кристалле полиэтилена (с условием, что в объеме суммирования другой такой группы нет) показывают, что новая плоская группа расширяет элементарную ячейку по параметру a примерно на 0,17 Å, а по b сжимает более, чем на 0,1 Å. В действительности же этому будут противостоять остальные CH_2 группы новых кусков оборванной цепи макромолекулы. Расчет показывает, что группа $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}=\text{CH}_2$ в кристаллите полиэтилена приводит к образованию элементарных ячеек в области оборванной цепи с увеличенным на 0,04—0,05 Å параметром a . Появление ячеек с измененными параметрами, в свою очередь, приводит к изменению удельной энтальпии плавления системы.

Удельную энтальпию плавления всего кристалла представим как сумму удельных энтальпий плавления участков каждого типа:

$$\Delta H = \Delta H_0(1 - \vartheta) + \Delta H_1 \cdot \vartheta, \quad (1)$$

где ΔH_0 —энтальпия плавления невозмущенного кристалла, ΔH_1 —энтальпия плавления участков кристалла с увеличенными параметрами элементарной ячейки, ϑ —объемная доля участков нового типа.

Если в рамках выбранной модели дефектом будем считать наличие ячеек с увеличенными параметрами вокруг оборванной макро-

молекулы, то θ можно считать параметром дефектности системы. Таким образом, для оценки энтальпии плавления γ -облученного полиэтилена необходимо оценить ΔH_0 , ΔH_1 и θ в выражении (1).

Для расчета энтальпии плавления исходным является предположение о том, что состояние аморфной фазы системы эквивалентно состоянию расплава, хотя мы вполне осознаем тот факт, что аморфное состояние является состоянием с детерминированным беспорядком, и переходы из аморфного состояния в расплав сопровождаются определенными структурными перестройками. Тем не менее, как показывают литературные данные [6—8], переходы из аморфного состояния в расплав не сопровождаются энергетическими потерями.

Таким образом,

$$\Delta H = U_{\text{распл}} - U_{\text{крист}} = U_{\text{аморф}} - U_{\text{крист}} \quad (2)$$

Отсюда, для корректного определения энтальпии плавления необходимо определение, в рамках принятых предположений, энергии когезии звена в аморфном состоянии. Поскольку жидкое состояние имеет ближний порядок, расчет $U_{\text{аморф}}$ мы проводим в рамках схемы расчета энергии когезии кристаллической структуры.

Как известно, кристаллы парафинов при температурах, близких к плавлению, претерпевают полиморфное превращение и переходят в ротационно-кристаллическое состояние, представляющее собой плотную упаковку цилиндров [5]. Если предположить, что ближний порядок расплава полиэтилена имеет псевдогексагональную структуру и аморфное гало есть не что иное, как отражение от плоскостей $\{100\}$, то можно определить параметр $a_{\text{гекс}}$ и вычислить параметры элементарной ячейки при орторомбической симметрии [3], как

$$a = \sqrt{3} a_{\text{гекс}} = 2d_{100} = 9,0 \text{ \AA}, \quad b = a_{\text{гекс}} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} = 5,2 \text{ \AA}.$$

Используя параметры мнимой орторомбической ячейки расплава полиэтилена, можно определить энергию когезии одного моля мономерного звена ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) в расплаве полимера: $U_{\text{аморф}} = -8,17 \text{ кДж/моль}$.

Из кривой дифракции рентгеновских лучей под большими углами определяя параметры элементарной ячейки и степень кристалличности γ полиэтиленового образца, можно вычислить $U_{\text{крист}}(a, b)$ методом атом-атом потенциалов, а удельную энтальпию плавления образца Δh находим из формулы

$$\Delta h = [U_{\text{аморф}} - U_{\text{крист}}(a, b)] \cdot \gamma / 2,8 \text{ (Дж/г)}, \quad (3)$$

где величина 2,8 определяет переход Δh в Дж/г.

При $a = 7,45 \text{ \AA}$, $b = 4,97 \text{ \AA}$, $\gamma = 45\%$ для исходного образца полиэтилена получается $\Delta h = 128 \text{ Дж/г}$, что хорошо совпадает с результатом измерения удельной энтальпии плавления микрокалориметрическим методом: $116,4 \text{ Дж/г}$.

Для получения значения ΔH_1 в выражении (3) $U_{\text{крист}}$ вычисляется

для кристаллического участка полиэтилена, содержащего модифицированную группу. Таким образом, предложен независимый от калориметрии метод определения энтальпии плавления кристаллов исходного полиэтилена, основанный на рентгенструктурных данных.

Из выражения (1) следует, что сопоставление микрокалориметрической и рентгенструктурной энтальпий плавления γ -облученного полиэтилена позволяет определить объемную долю дефектных участков кристаллитов θ и тем самым оценить степень дефектности кристаллической структуры в процессе радиационного старения.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Ungar, A. Keller. *Polymer*, 21, 1273 (1980).
2. V. M. Aslanian, V. I. Vardanian, M. G. Avetisyan, S. S. Felekian. *Polymers*, 28, 755 (1987).
3. И. М. Абрамова и др. *Пластические массы*, 9, 45 (1980).
4. Б. Вундерлих. *Физика макромолекул*, т. 1, М., Мир, 1976.
5. А. И. Китайгородский. *Молекулярные кристаллы*. М., Наука, 1971.
6. P. J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2857 (1962).
7. B. Wunderlich. *Polymers*, 5, 611 (1964).
8. Б. Вундерлих, Г. Баур. *Теплоемкость линейных полимеров*. М., Мир, 1972.

ՌԵՆՏԳՐԱԿՐԱՍԿՈՒՆԻՏՎԱԾ ՔԱՅԻՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ՏՎՅԱԼՆԵՐՈՎ γ -ՉԱՌԱԳԱՅԹԱՆՆԱԿԱՆ ՊՈԼԻԷԹԻԼԵՆԻ ՀԱՆՄԱՆ ԷՆԹԱԼՊԻԱՅԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԵԹՈԴ

Ս. Ս. ՖԵԼԵԿԻԱՆ, Վ. Ֆ. ՄՈՐՈԶՈՎ, Վ. Ի. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

γ -ճառագայթահարված պոլիէթիլենի բյուրեղների տարրական բջիջների պարամետրերի փոփոխությունը բացատրելու համար առաջարկվում է բյուրեղում մակրոշղթայի խզման մոդել՝ հաշվի առնելով խզման հետևանքով առաջացած կզրային խմբերի մոդիֆիկացիան: Կալորիմետրիայից անկախ մեթոդով հաշվարկվել է պոլիէթիլենի բյուրեղների հալման էնթալպիան:

METHOD OF DETERMINATION OF THE γ -IRRADIATED POLYETHYLENE MELTING ENTHALPY ON THE BASE OF X-RAY STRUCTURAL DATA

S. S. FELEKIAN, V. F. MOROZOV, V. I. VARDANIAN

A model of the chain breaking with a modification of the ending groups in a crystal area is proposed for an explanation of parameter changes in the γ -irradiated polyethylene crystal cells. The melting enthalpy of polyethylene crystal parts is calculated by the method independent of calorimetry.