

УДК 541.64:539.26:537.529

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК
ПОЛИКАПРОЛАКТАМА, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

Эюбова Н. А., Магеррамов А. М.

Исследована устойчивость кристаллической структуры аморфно-кристаллических пленок поликаролактама при действии электрических разрядов. Параметром устойчивости была выбрана теплота плавления ΔH , кал/г и межплоскостные расстояния d , Å кристаллической фазы. Рентгенографически показано, что при воздействии электрических разрядов изменяются межплоскостные расстояния, соответствующие углам отклонения при $20=20,5$ и $24,5^\circ$. На кривой ДТА появляется новый экзотермический пик при 175° , за счет чего увеличивается теплота плавления на $15\sim18$ кал/г.

В работе изучено действие электрического разряда на полимерные материалы (ПК-4, ПК-2) со степенью кристалличности $\sim 48\%$ *.

Образцы пленок капролактама ПК-4 и ПК-2 подвергали действию электрического разряда на воздухе в плоской испытательной ячейке с воздушным зазором $1,5 \text{ мм}$ при напряжении старения, прикладываемого к испытательной ячейке $U_{cr}=9 \text{ кв}$, в течение 5 час. [1], а затем проводили исследование на дериватографе системы Пауллик — Пауллик — Эрдэй при скорости нагревания на линейном участке 5 град/мин , чувствительность по каналам ТГА 200; ДТГ 1 : 10; ДТА 1 : 5. Навеска вещества $G_0=0,1\sim0,2 \text{ г}$.

Для исключения влияния различий в величинах конкретных навесок используемого вещества на сопоставимость результатов первичные кривые ТГА при обработке дериватограмм пересчитывали с абсолютных потерь веса, %, на относительные выходы летучих, % [2, 3].

На рис. 1 показаны дериватограммы пленок ПК-4 и ПК-2 как исходных, так и после действия электрического разряда. Следует отметить, что температура пленки, находящейся в электрическом разряде, почти не меняется [4].

Первые расплывчатые эндотермические эффекты (рис. 1, кривые 1, 3) при $130\sim100^\circ$ на кривых ДТА исходных, а также подвергнутых электрическому разряду (рис. 1, кривые 2, 4) пленок связаны с улетучиванием низкомолекулярных включений, содержащихся на поверхности пленки, которое в обоих случаях составляет 4% (кривая ТГ — термогравиметрии) от взятой навески. На кривых ДТА (рис. 1, кривые 1, 3) имеется незначительный экзотермический эффект при 150° , который после действия разряда вырастает в большой (по площади) и интенсивный (по высоте) экзотермический эффект при $150\sim175^\circ$, сопровождающийся незначительной потерей веса — $\sim 3\%$ от взятой навески для обеих исследуемых пленок (рис. 1, кривые 2, 4) (поверхностное выветривание низкомолекулярных включений, образующихся под действием разряда). Затем следует эндотермический эффект при 220° , соответствующий плавлению кристаллической фазы пленок ПК-4 и ПК-2. Теплоту плавления исходных и подвергнутых разряду пленок вычисляли по методу сравнения площадей со-

* Промышленные пленки толщиной 100 мкм , марки ТУ-8473-69.

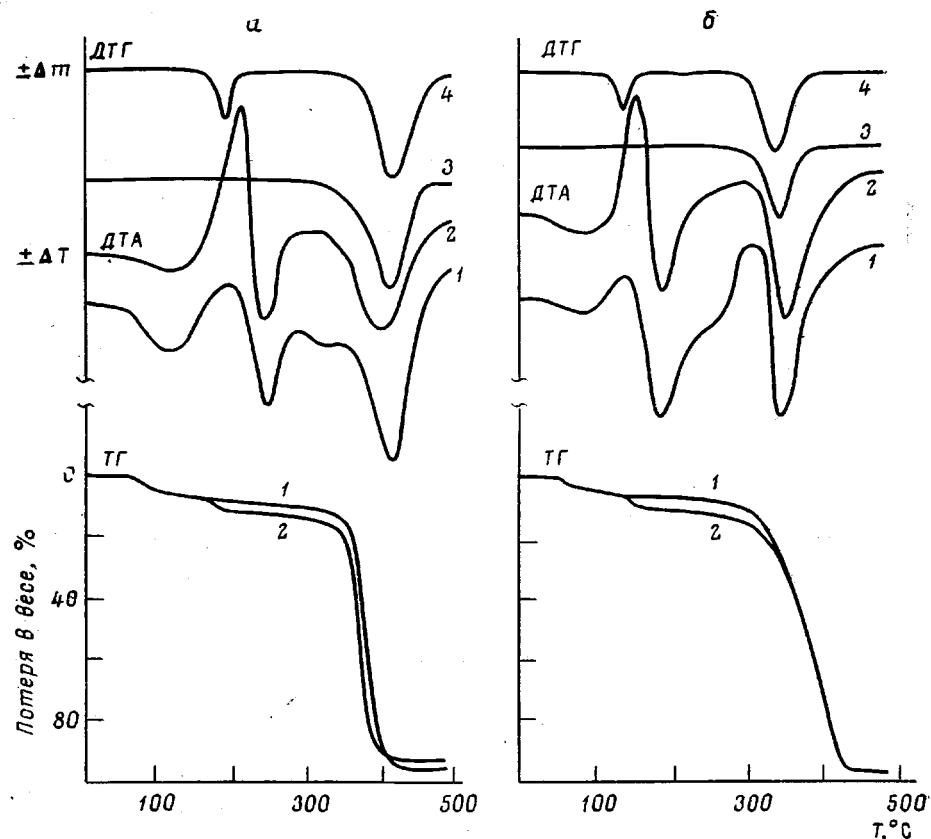


Рис. 1. Дериватограммы исходной (1, 3) и подвергнутой электрическому разряду (2, 4) пленок ПК-4 (а) и ПК-2 (б)

ответствующих пиков плавления [2, 3]. Для этого прибор заранее был прокалиброван по бензойной кислоте, теплота плавления которой известна (33,9 ккал/г), а температура плавления соответствует 130°. Вычисленные значения теплот плавления приведены в табл. 1, откуда видно, что под действием электрических разрядов увеличивается теплота плавления для пленок ПК-4 и ПК-2. Так как теплота плавления пропорциональна кристалличности, то ее рост означает и увеличение степени кристалличности. Из-за отсутствия эталона для полностью закристаллизованных ПК-4 и ПК-2 мы не вычисляли конкретные значения степени кристалличности. Температурный интервал плавления в обеих пленках под действием электрических разрядов не изменяется.

Для выявления природы экзотермического эффекта в образцах, подвергнутых действию электрического разряда, снимали кривые нагревания и охлаждения, включая и исходные образцы. На рис. 2 приведены кривые нагревания и охлаждения пленок ПК-4. Площадь эффекта плавления при 220° на кривой нагревания равняется площади экзотермического эффекта при 200° на кривой охлаждения (рис. 2, а). После действия разряда (рис. 2, б) на кривой нагревания появляется экзотермический эффект при 175°, а затем идет плавление при 220°. Площадь эффекта плавления при 220° на кривой нагревания (рис. 2, б) почти в 1,5–2 раза больше соответствующей площади плавления при 220° на рис. 2, а. Площадь экзотермического эффекта (200°) на кривой охлаждения (рис. 2, б) равняется площади плавления (220°) на кривой нагревания. Появление экзотермического эффекта при 175° связано с дополнительной кристаллизацией под

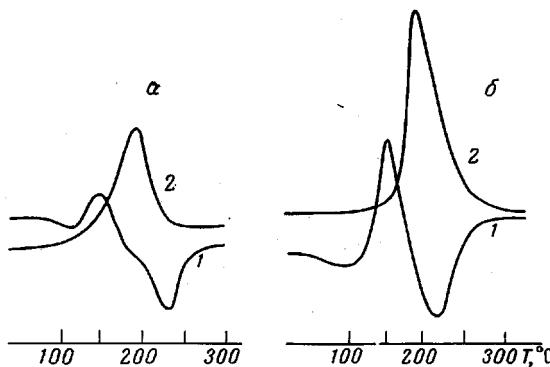


Рис. 2. Кривые нагревания (1) и охлаждения (2) исходной (а) и подвергнутой электрическому разряду пленки ПК-4 (б)

действием электрического разряда из аморфной части образца, за счет чего и увеличивается площадь пика плавления, а это в свою очередь свидетельствует о том, что аморфные и кристаллические части полимера нельзя рассматривать обособленно, так как в противном случае при первоначальной степени кристалличности площадь пика плавления соответствовала бы площади пика плавления после действия разряда.

Для более убедительного доказательства этого положения нами были рассчитаны теплоты эффектов как не нагретых, так и вторично нагретых до 220° образцов.

Как видно из табл. 1, теплоты эффектов существенно отличаются для исходных пленок и пленок, подвергнутых электрическому разряду (в среднем увеличиваются на 15–18 кал/г). Следовательно, теплота плавления определяется не только первоначальной кристаллической частью образца, но и всей микроконструкцией полимера в целом.

Таблица 1

Теплота плавления ΔH исходных и подвергнутых электрическому разряду образцов пленок ПК-4 и ПК-2

Пленка	Тепловые процессы	ΔH (кал/г) образцов	
		исходных	подвергнутых электрическому разряду
ПК-4	Первичный нагрев	42	60
	Охлаждение после первичного нагрева	65	72
	Вторичный нагрев	63	70
	Охлаждение после вторичного нагрева	68	73
ПК-2	Первичный нагрев	40	55

Аналогичные результаты были получены и для образцов пленки ПК-2.

Для уточнения природы экзотермического эффекта при 175° были сняты дифрактограммы на установке УРС-50 ИМ ($\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение). Точность измерения углов рассеяния составляла ± 1 угл. мин. Межплоскостные расстояния по данным углам рассеяния вычислена с точностью до 0,005 Å. Образцы обеих пленок нагревали до 180, 200 и 220°, потом после охлаждения снимали дифрактограммы (рис. 3).

В табл. 2 сведены данные о расчетах дифрактограмм. Интенсивность дифракционных полос I [6–8] оценена по десятибалльной системе.

Как видно из табл. 2, после действия разряда одновременно с пиками исходного образца появляются пики со смешенными межплоскостными расстояниями 4,39 и 3,62 Å. В результате нагревания до 180° в исходном

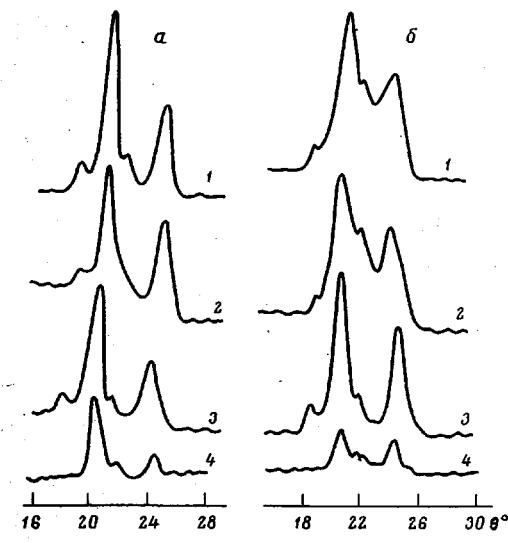


Рис. 3

Рис. 3. Дифрактограммы образцов исходной пленки ПК-4 (α) и подвергнутой электрическому разряду (β): 1 – исходная, 2–4 – после нагревания до 180 (2), 200 (3) и 220° (4)

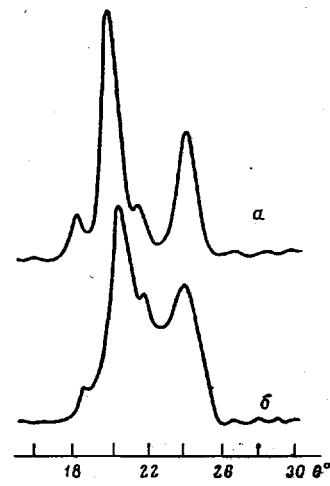


Рис. 4

Рис. 4. Дифрактограммы исходной (α) и подвергнутой электрическому разряду (β) пленки ПК-4

образце интенсивность основных дифракционных полос уменьшается почти в 2 раза, в то время как в образцах после действия разряда интенсивность полос уменьшается незначительно и наблюдается смещение 2θ в сторону меньших углов в обоих образцах. Следовательно, экзотермический эффект в образцах, подвергнутых электрическому разряду, связан с дополнительной кристаллизацией, выражющейся в более интенсивных линиях.

Индцирование дифрактограмм [5, 6, 9] как исходных, так и состаренных образцов показало (рис. 4), что основная моноклинная структура капролактамной пленки сохраняется в первоначальной форме, ибо не изме-

Таблица 2
Расчет дифрактограмм образцов пленки ПК-4

ПК-4, промышленный	$2\theta^\circ$	I отн. ед.	d, Å	ПК-4, подвергнутый электрическому разряду	$2\theta^\circ$	I	d, Å
Без нагревания	18,5 21,5 22,0 22,5	2,0 10,0 1,0 5,5	4,78 4,12 4,03 3,48	Без нагревания	18,5 20,5 22,0 24,5	2,0 10,0 1,0 5,0	4,78 4,39 4,03 3,62
После нагревания до 180°	19,0 20,5	1,0 6,0	4,66 4,39	После нагревания до 180°	19,0 20,5 22,0 23,8	1,0 8,0 4,8 5,0	4,66 4,39 4,04 3,73
После нагревания до 200°	18,0 20,5 21,5 24,0	1 5 1 3	4,92 4,39 4,12 3,70	После нагревания до 200°	18,8 20,5 22,5 24,5	1,5 9,0 1,5 5,0	4,71 4,39 4,94 3,62
После нагревания до 220°	— 20,5 22,0 24,5	— 2 1 2	— 4,39 4,03 3,62	После нагревания до 220°	— 21,0 22,0 24,5	— 1,7 1,0 1,7	— 4,22 4,03 3,62

няется соотношение $I_{(200)}/I_{(020+2\bar{0}2)}$, где $I_{(200)}$ — интенсивность при $2\theta=24,5^\circ$, а $I_{(020+2\bar{0}2)}$ — при $2\theta=20,5^\circ$. Причем после плавления (220°) во всех образцах остаются одни и те же дифракционные полосы (рис. 3). Изменение кристалличности после действия разряда коррелируется со значениями плотности, измеренной пикнометрически. Плотность исходной пленки составляет $1,127 \text{ г/см}^3$, а после действия разряда — $1,135 \text{ г/см}^3$; при нагревании до 175° (конец экзотермического эффекта на ДТА) в образце, подвергнутом действию разряда, она достигает значения $1,145 \text{ г/см}^3$, т. е. степень кристалличности у таких пленок оказывается выше, чем у исходных. В этом сказывается роль нагревания после разряда, т. е. происходит дополнительная кристаллизация пленки.

Таким образом, полученные нами результаты указывают на то, что аморфно-кристаллические полимеры ПК-4, ПК-2 со степенью кристалличности 48% после действия разряда приобретают структуру, в которой симметрия кристаллической ячейки ПК-4 не меняется, а изменяются межплоскостные расстояния.

Сектор радиационных исследований
АН АзербССР

Поступила в редакцию
11 X 1977

Литература

1. М. А. Багиров, В. П. Малин, С. А. Аббасов, Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики, Баку, 1975.
2. Л. Г. Берг, Введение в термографию, «Наука», 1969.
3. Б. Ки, Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», 1966.
4. М. А. Багиров, В. П. Малин, Ю. Н. Газарян, Изв. АН АзербССР, серия физ.-мат. тех. наук, 1971, № 3, стр. 9–14.
5. П. М. Ковба, В. К. Трунов, Рентгенофазовый анализ. Изд-во МГУ, 1976.
6. Справочник по рентгеноструктурному анализу, Гостехиздат под ред. А. И. Китайгородского, 1940.
7. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», Л., 1968.
8. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
9. H. Kivota, O. Hoyel. J. Appl. Polymer Sci., 19, 1521, 1975.

X-RAY STUDY OF POLYCAPROLACTAM FILMS SUBJECTED TO ELECTRIC DISCHARGE ACTION

Eyubova N. A., Magerramov A. M.

Summary

Under the electric discharge action (9 kilovolt, 5 hours) in amorphous-crystalline polycaprolactam films PC-4 and PC-2 the parameters of crystalline lattice vary without disturbing its symmetry. In the aged specimens PC-4 and PC-2 melting heat increases by 15–18 kcal/g at the average; the latter is related with crystallization during heating (the exothermal effect at 175° using DTA).