

приводит к выводу о возможности при некоторых условиях объединения полимерных клубков в один растворенный полимерный клубок. Этот процесс может быть назван «конденсацией» полимерного раствора.

Выводы

1. На основании термодинамического анализа разбавленного раствора полимера, молекулы которого способны равновесно соединяться друг с другом, предсказано существование критической концентрации полимера, выше которой полимерные клубки стремятся к объединению в один клубок («конденсация» раствора полимера).

2. Критическая концентрация и средняя степень ассоциации полимерных молекул в критической точке зависят от термодинамических характеристик растворителя и уменьшаются при увеличении молекулярного веса исходного полимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 1893, 1969.
2. Ч. Тейфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.

УДК 535.377:678.742

РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД НАГРУЗКОЙ

В. Г. Никольский, Д. Н. Сапожников, В. А. Точин

Известно, что радиотермолюминесценция (РТЛ) органических веществ тесно связана с процессами молекулярной подвижности [1]. Это привело к созданию чувствительного метода исследования структурных переходов в органических веществах — метода РТЛ.

В настоящей работе мы попытались применить данный метод для изучения молекулярной подвижности полимеров в условиях одноосного растяжения, в частности, для изучения вынужденной высокояластичности. В качестве модельной системы выбран полиэтилен высокого давления (ПЭВД), РТЛ которого в отсутствие силового поля подробно исследована ранее [1—3].

Методика

Исследовали пленки ПЭВД толщиной 0,1 мм. Образцы шириной 10 мм укрепляли в раздвижной кассете с расстоянием между зажимами 24 мм. Облучение образцов производили γ -лучами Co^{60} , либо в вакууме 10^{-2} мм, либо на воздухе при 77° К. Доза облучения составляла 1 Мрад.

Установка для исследования люминесценции пленок под нагрузкой изображена схематически на рис. 1. Она состоит из трех основных частей: электрофотометра (1—4), криостата (7—9) и устройства для регистрации деформации образца (11, 12). Кассета (6) с образцом (5) помещается в металлический блок (7), охлажденный до 77° К. К подвижной части кассеты крепится груз (13), а затем производится нагревание образца со скоростью 10 град./мин. Температура образца регистрируется термопарой медь — константан с точностью 1°. Свет, испускаемый центральной частью образца, попадает через светопровод (4) на катод фотоумножителя ФЭУ-19 (1). Ток фотоумножителя после усиления регистрируется на ЭПП-09 с постоянной времени 1 сек.

Удлинение образца регистрировали по положению изображения иглы на экране, отстоящем на 1000 мм от объектива (12) с фокусным расстоянием 50 мм. Точность измерения относительного удлинения составляла 0,3%.

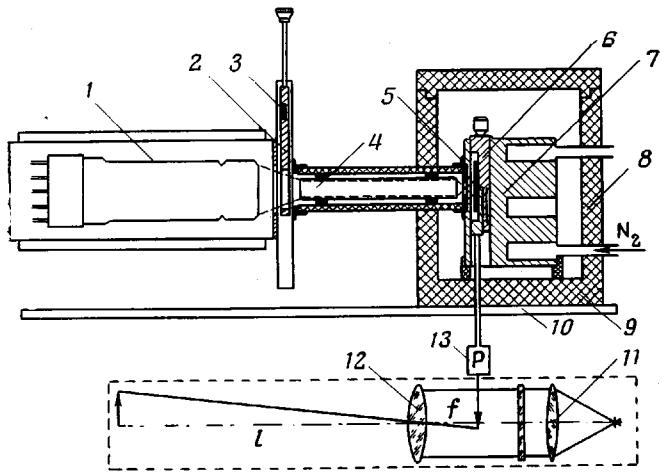


Рис. 1. Схема установки:

1 — фотоумножитель, 2 — заслонка, 3 — люминофор, 4 — свето-провод, 5 — образец, 6 — кассета, 7 — металлический блок, 8, 9 — кожух криостата, 10 — крепежная плита, 11 — линза осветителя, 12 — объектив, 13 — груз

Экспериментальные результаты

На кривых высовечивания ненагруженных образцов ПЭВД наблюдаются три максимума*. Два из них при 152 и 232°K хорошо заметны у образцов, содержащих растворенный кислород (рис. 2, кривая 1), расположены в температурных областях γ - и β -релаксации полиэтилена (ПЭ) [1, 4] и обычно обозначаются как γ - и β -максимумы соответственно. Третий максимум люминесценции при 181°K отчетливо проявляется лишь у образцов, освобожденных от кислорода (рис. 2, кривая 2). Этот γ -максимум** так же, как и два других, определяется процессами молекулярного движения в аморфной области ПЭВД. У ПЭ низкого давления все перечисленные максимумы выражены очень слабо.

При нагревании облученного образца под нагрузкой форма кривой высовечивания существенно изменяется. В частности, при нагрузке, большей 270 kG/cm^2 , появляется новая вспышка свечения — δ -максимум (рис. 3). Этот пик характерен тем, что максимум интенсивности достигается непосредственно в момент разрыва пленки. На рис. 3 приведен также начальный участок зависимости удлинения пленки от температуры при нагрузке 400 kG/cm^2 . Как видно, интенсивность свечения увеличивается симбатно с ростом деформации образца. В момент разрыва интенсивность люминесценции резко падает. Дальнейший разогрев вытянутой и разорванной пленки сопровождается значительно более слабым свечением, чем свечение исходного образца.

Зависимости деформации пленок от температуры совпадают для облученных и необлученных образцов. Однако в случае необлученных пленок свечение образцов не наблюдалось во всем температурном интервале, в том числе и в момент разрыва.

Температура разрыва пленки и, соответственно, температура δ -максимума зависит от величины нагрузки (рис. 4). Как видно из рисунка, при нагрузках, больших 600 kG/cm^2 , температура δ -максимума стремится к

* Самый низкотемпературный максимум является ложным, поскольку его форма и положение определяются температурой облучения и температурой хранения образца после облучения.

** В работе [2] этот максимум обозначен как β -пик.

пределной величине. При этих нагрузках разрыв образца сопровождается очень незначительным удлинением.

При нагрузках, меньших $270 \text{ кг}/\text{см}^2$, β -максимум не наблюдается. Разрыв пленки происходит в этом случае при температурах выше β -максимума, когда термолюминесценция практически прекращается. В этих усло-

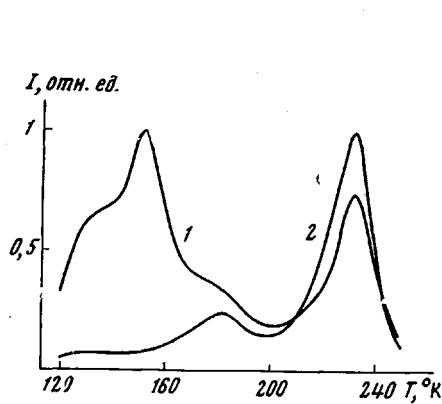


Рис. 2. Кривые РТЛ ненагруженных пленок ПЭВД:

1 — неоткаченный; 2 — откаченный образцы

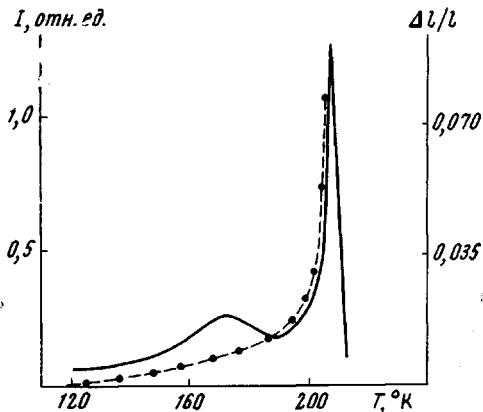


Рис. 3. Кривая РТЛ пленки ПЭВД при нагрузке $400 \text{ кг}/\text{см}^2$. Пунктиром показан начальный участок зависимости относительного удлинения образца от температуры при нагрузке $400 \text{ кг}/\text{см}^2$

виях заметен сдвиг β -максимумов ненагруженных образцов. Аналогичный сдвиг наблюдается и для γ' -максимума. С увеличением нагрузки смещение обоих максимумов постепенно возрастает (рис. 5).

В отличие от этого температура γ -максимума практически не зависит от величины нагрузки и в пределах точности измерений совпадает с температурой γ -максимума ненагруженного образца.

Обсуждение результатов

Прежде всего необходимо отметить, что свечение в момент растяжения облученного полиэтилена (β -максимум) имеет ту же природу, что и остальные максимумы термолюминесценции, т. е. люминесценция обусловлена рекомбинацией стабилизированных зарядов. Действительно, β -максимум не наблюдается у необлученных образцов, а в облученных образцах проявляется только при температурах ниже 235°K , пока в образце имеются еще стабилизированные заряды. На это указывают и результаты опытов с оптическим отбеливанием облученного полиэтилена. Освещение видимым светом облученных пленок при 77°K приводило к рекомбинации части стабилизированных ионов, и при последующем нагревании образца наблюдалось более слабое свечение во всем температурном интервале, в том числе и в области β -максимума.

Интересно, что процессы молекулярного движения, которые развиваются под действием внешней силы, приводят во время вынужденного высокоэластического растяжения пленки к рекомбинации основной части стабилизированных зарядов. При больших нагрузках это происходит почти на 65° ниже температуры стеклования (области β -релаксации) ПЭ, тогда как при нагревании ненагруженных образцов рекомбинация основной части зарядов, стабилизированных в аморфной фазе, происходит именно в области β -релаксации.

Описанная в настоящей работе методика позволяет, таким образом, получать информацию о молекулярном движении, обусловленном приложенной к образцу внешней силой. Применение метода РТЛ для исследо-

вания вынужденной высокоэластичности имеет определенные преимущества перед другими методами, особенно в тех случаях, когда распределение напряжений в образце имеет сложный характер и непосредственная регистрация деформации затруднена.

Полученные результаты позволяют также сделать некоторые заключения о природе максимумов РТЛ ПЭ. Смещение β - и γ' -максимумов с ростом нагрузки в область низких температур связано, по-видимому, с тем, что оба максимума обусловлены подвижностью основной цепи полимера.

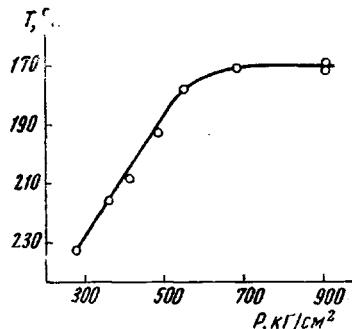


Рис. 4. Зависимость температуры β -максимума от нагрузки

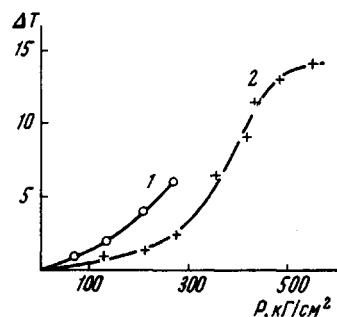


Рис. 5. Зависимость положения β -максимума (1) и γ' -максимума (2) от нагрузки

Действительно, β -переходы обычно объясняют началом движения сегментов основной цепи, включающих точки разветвления [5].

В области γ' -максимума, возможно, проявляется подвижность малых участков полимерной цепи, включающих, например, четыре звена CH_2 [6]. При еще более низких температурах ПЭ является жестким и хрупким телом. На это указывает отсутствие заметного удлинения пленки в области низких температур, а также зависимость температуры разрыва от нагрузки (рис. 4). Предельная величина (167°K), к которой стремится кривая на этом рисунке, находится в температурной области γ' -перехода. Все это дает основание связать положение максимума γ' -пика с температурой хрупкости ПЭ.

Выводы

- Исследована термолюминесценция облученных пленок полиэтилена высокого давления, находящихся в одноосном силовом поле. Обнаружено, что форма кривых радиотермолюминесценции существенно зависит от нагрузки.
- Показано, что метод РТЛ применим для исследования вынужденной высокоэластичности.
- Предложена интерпретация γ' -максимума на кривых РТЛ. Этот максимум связан с переходом полиэтилена в хрупкое состояние.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

- В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
- A. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A271, 170, 1963.
- A. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A271, 188, 1963.
- D. E. Kline, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., 22, 455, 1956.
- Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968, стр. 86.
- I. Schatzki, J. Polymer Sci., 57, 496, 1962.