

УДК 541.64:620.17:535.37

О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЙ МЕХАНИЧЕСКОЕ
ДЕФОРМИРОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

П. Ю. Бутягин, В. С. Ерофеев, И. Н. Мусаелян,
Г. А. Патрикес, А. Н. Стрелецкий, А. Д. Шуляк*

Рассеивание упругой энергии при механическом деформировании или разрушении твердых тел может приводить к структурным и химическим изменениям вещества, возникновению парамагнитных центров, эмиссии электронов, люминесценции. Природа процессов превращения упругой

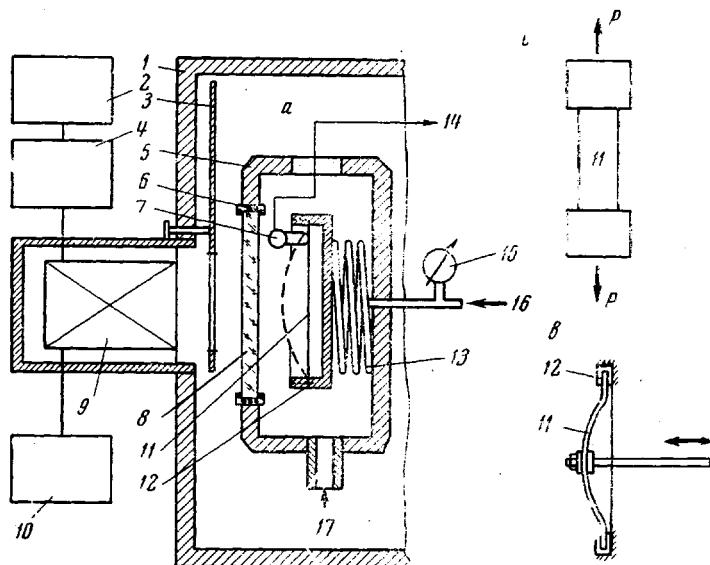


Рис. 1. Схема установки для измерений люминесценции пленок полимеров:

1 — светонепроницаемая камера; 2 — электронный самопишущий потенциометр; 3 — светонепроницаемая заслонка; 4 — электрометрический усилитель; 5 — корпус термостата; 6 — нагреватель смотрового стекла; 7 — термопара; 8 — смотровое стекло; 9 — фотоэлектронный умножитель; 10 — высоковольтный стабилизатор напряжения; 11 — образец пленки; 12 — зажим для крепления пленки; 13 — теплообменник сжатого воздуха; 14 — блок регистрации температуры; 15 — манометр; 16 — система подачи и сброса сжатого газа; 17 — система подачи газа теплоносителя (азот) с заданной температурой

энергии в энергию излучения, тепловую, химическую и т. п. в низко- и высокомолекулярных твердых телах должна быть различной, поглощение механической энергии полимерами сопровождается разрывом химических

* В работе принимали участие А. Р. Кузнецов, К. Я. Новицкий, В. А. Ханычев.

связей, образованием свободных радикалов и другими внутримолекулярными реакциями.

Электронная эмиссия при трении и разрушении низкомолекулярных твердых тел была открыта около 20 лет назад (эффект Крамера 1948 г.); сейчас исследованы некоторые закономерности и предложены гипотезы о механизме возбуждения эмиссии [1, 2]. Изучена эмиссия электронов при адгезионном расслаивании полимерных пленок [3, 4] и разрабатывается электростатическая теория адгезии [4].

Таблица 1

Значения условного модуля M_{300} , относительного удлинения при разрыве ε_p и разрушающего напряжения σ_p для вулканизатов НК и СКЭП (ГОСТ — 270-53)

Материал	$M_{300}, \text{кГ/см}^2$	$\varepsilon_p, \%$	$\sigma_p, \text{кГ/см}^2$
НК, вулканизованный перекисью дикумила (1 вес. ч. на 100 вес. ч. смокед-шитс)	17	470	46
НК, вулканизованный серой (4 вес. ч. на 100 вес. ч. светлого крепа)	8,5	610	26
НК, вулканизованный серой (4 вес. ч. на 100 вес. ч. смокед-шитс)	12,5	520	35
Высокопрочная малозагруженная резина из НК	18	600	85
СКЭП (этилен : пропилен = 1 : 1), вулканизованный перекисью дикумила	6,5	930	12,5

О возбуждении люминесценции [5, 6] и эмиссии электронов [7, 8] в высокомолекулярных веществах в результате поглощения механической энергии есть лишь краткие единичные сообщения. Необходимо было разработать методику и выбрать условия регистрации свечения, выяснить распространенность явления, установить феноменологические закономерности для различных полимерных материалов. Эти вопросы и составляют содержание нашей работы.

Люминесценцию исследовали на установке для регистрации сверхслабых свечений типа СНК-7 ИХФ [9] с фотоумножителями ФЭУ-29 (сурьмяно-цезиевый катод, видимая область спектра $\lambda_{\max} = 400 \pm 40 \text{ мкм}$), ФЭУ-13 (сурьмяно-цезиевый катод, $\lambda_{\max} = 410 \pm 10 \text{ мкм}$) и ФЭУ-22 (Ag — O — Cs-катод, инфракрасная область спектра, $\lambda_{\max} = 750 \pm 100 \text{ мкм}$). Паспортная чувствительность фотокатодов умножителей — 50,50 и 15 мкА/люмен . Пленки полимеров деформировали в светонепроницаемой камере перед входом одного или одновременно двух (ФЭУ-13 и ФЭУ-22) фотоумножителей с самостоятельной записью показаний каждого из них. Время релаксации регистрирующей системы ~ 3 сек. Люминесценцию порошков полимеров измеряли в легкой кювете с тонким слюдяным окном. Схема установки и приспособлений для деформирования пленок полимеров перед фотоумножителем показана на рис. 1. Пленки деформировали сжатым газом (раздувание, т. е. двухосное растяжение, схема a на рис. 1) или на разрывной машине (схема b на рис. 1) типа МРС-500 [10] с регистрацией скорости растяжения от 10^{-3} до $15 \text{ мм}\cdot\text{сек}^{-1}$, величин деформации и напряжения. Механическую обработку порошков полимеров проводили в вибрационной мельнице [11], охлаждаемой жидким азотом; длительность измельчения 2—8 мин., удельная поверхность порошков по БЭТ — $1 - 10 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, концентрация радикалов, возникающих в результате механической деструкции макромолекул — $10^{17} - 10^{18} \text{ г}^{-1}$. При измерениях люминесценции приспособления для одно- и двухосного растяжения пленок, так же как и кювету с порошком полимера, можно было терmostатировать в диапазоне от 100 до 360°K . В этом же диапазоне можно было плавно повышать температуру со скоростью до 30 $\text{град}/\text{мин}$.

Параллельно с изучением люминесценции, сопровождающей механическое деформирование и разрушение полимеров, измеряли радиотермолюминесценцию — свечение γ -облученных полимеров при нагревании. Эта часть работы выполнена по методу, разработанному в [12]. Концентрацию свободных радикалов, образующихся при механической обработке полимеров, измеряли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на радиоспектрометре ЭПР-2 ИХФ.

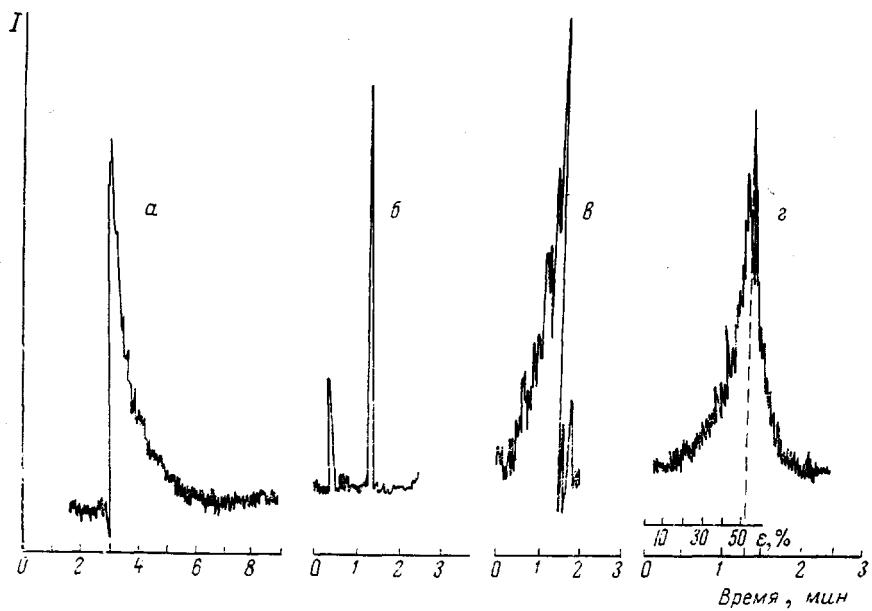


Рис. 2. Свечение пленок полимеров при двухосном растяжении и сокращении (295—300° К):

a, б — НК, вулканизованный перекисью дикумила, толщина 1 мм; *в* — ПЭВД, толщина 0,1 мм;
г — ПЭТФ, толщина 0,02 мм

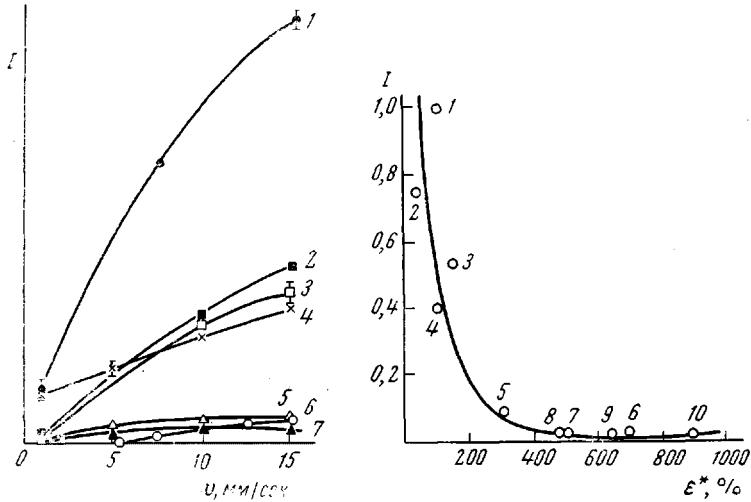


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции пленок при разрыве от скорости растяжения:

1 — ФП-4, толщина 0,12 мм; 2 — СКЭП, толщина 1 мм; 3 — ФП-4М, толщина 0,12 мм; 4 — ФП-40, толщина 0,12 мм; 5 — НК, вулканизованный перекисью дикумила, толщина 1 мм;
6 — НК, вулканизованный серой, толщина 1 мм; 7 — ПЭТФ, толщина 0,02 мм

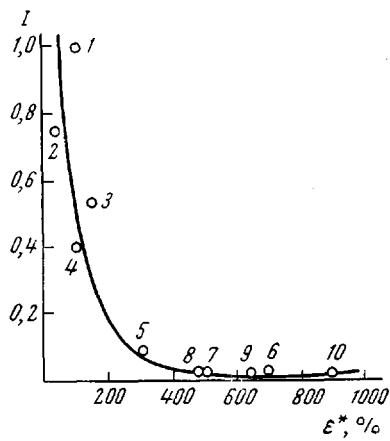


Рис. 4

Рис. 4. Взаимосвязь между интенсивностью свечения пленок при разрыве и пороговым значением ε^* для различных полимеров:

1 — ФП-4; 2 — ПЭТФ; 3 — ФП-4М; 4 — ФП-40; 5 — СКЭП; 6 — СЭБ; 7 — ПЭВД; 8 — НК, вулканизованный серой; 9 — НК, вулканизованный перекисью дикумила; 10 — СЭП

Часть полимерных пленок специально готовили из чистых переосажденных материалов: натурального каучука (светлый креп и смокед-шифт — НК) и его вулканизатов, полиэтилена высокого давления (ПЭВД), полипропилена (ПП), сополимеров этилена с пропиленом (СКЭП) и (СЭП), сополимера этилена с α -бутиленом (СЭБ). Характеристики вулканизатов НК и СКЭП приводятся в табл. 1. Полиметилметакрилат (ПММА) и полистирол (ПС) также переосаждали перед приготовлением порошков. Полизтилентерефталат (ПЭТФ), политетрафторэтилен (ФП-4, ФП-40, ФП-4М), поливинилхлорид (ПВХ), полиамид (ПА) и другие материалы — технические пленки без какой-либо очистки или подготовки.

Свечение, возникающее при деформировании и разрушении полимеров, наблюдали в различных условиях; результаты наблюдений представлены на рис. 2—5 и в табл. 2.

Характерные кривые свечения пленок показаны на рис. 2. По оси ординат отложена интенсивность свечения (I) в условных единицах, а по оси абсцисс — время (t), мин. Пленки различных полимеров растягивали

Таблица 2

**Интенсивность люминесценции $I_{\text{отн}}$ при разрыве,
пороговые значения относительных удлинений ε^*
и напряжений σ^* пленок различных полимеров**

Материал	$I_{\text{отн}}$	$\varepsilon^*, \%$	$\sigma^*, \text{kG/cm}^2$
ФП-4	1,60	100	100—150
ПЭТФ	0,75	30	250—300
ФП-4М	0,53	150	180—200
ФП-40	0,40	100	100—150
СКЭП	0,09	300	7—8
СЭБ	0,02	700	280—320
			Только при разрыве
ПЭВД	0,02	500	160—180
			Только при разрыве
НК, вулканизованный серой	0,015	650	7—8
НК, вулканизованный перекисью дикумила	0,01	500	8—9
СЭП	0,01	900	260—280
			Только при разрыве

сжатым воздухом в заjkме типа a (рис. 1). В опыте a (рис. 2 пленка НК) давление постепенно повышали от 0 до $0,4 \text{ kG/cm}^2$ на третьей минуте давление резко сбросили; сокращение пленки сопровождалось вспышкой свечения с последующим медленным спадом интенсивности на протяжении 2—3 мин., в некоторых случаях длительность «послесвечения» достигала 10—15 мин. В опыте b давление $0,1 \text{ kG/cm}^2$ было приложено сразу; моменту нагружения соответствует первый всплеск свечения. Под нагрузкой пленка не светится; второй, более высокий пик соответствует моменту быстрого сброса давления. Как правило, интенсивность свечения при резком сокращении эластомеров в 2—4 раза выше, чем при резком растяжении. При непрерывном чередовании деформаций растяжения и сокращения с частотой 30—100 гц (приспособление типа c , рис. 1) пленка начинает интенсивно светиться; перед разрывом интенсивность люминесценции увеличивается. В опыте c к пленке ПЭВД было приложено давление $1,2 \text{ kG/cm}^2$, близкое к разрывному. Интенсивность свечения по мере растяжения пленки нарастала, и максимуму кривой высовечивания соответствует момент разрыва. Опыт d выполнен с пленкой ПЭТФ при $P = \text{const}$; на графике по оси абсцисс снизу указана относительная деформация $\varepsilon = \Delta S / S \cdot 100\%$ (S — площадь образца); разрыв пленки отмечен верти-

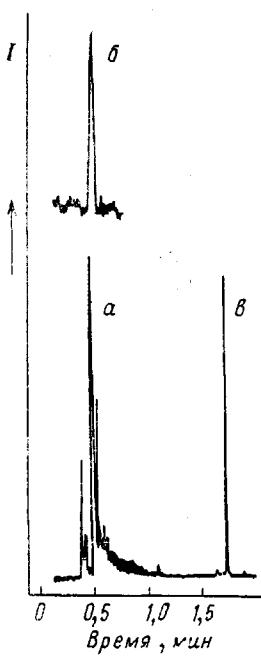


Рис. 5. Свечение пленки НК при двухосном растяжении и сокращении

Регистрация: а — ФЗУ-13, $\lambda_{\max} = 410 \pm 10 \text{ нм}$; б — ФЗУ-22, $\lambda_{\max} = 750 \pm 100 \text{ нм}$; в — ФЗУ-13 с фильтром ОС-13 (полоса пропускания 550—3000 нм)

При разрыве наиболее интенсивно светятся пленки НК. Промежуточное положение занимают СКЭП, СЭБ, ПВХ и ПЭВД, вулканизаты НК.

Интенсивность люминесценции, несомненно, зависит не только от природы полимера, но и от добавок различных веществ, вводимых в полимерный материал. Так, непластифицированный ПВХ светится как при деформировании, так и при разрыве, а в пленках ПВХ, пластифицированных диоктилсебацинатом (50%), люминесценция не обнаружена. Однако, кроме подобных единичных примеров, пока нет систематических данных о сепсибилизации или тушении люминесценции, сопровождающей деформирование и разрушение полимеров.

Во втором и третьем столбцах табл. 2 указаны нижние пределы относительного удлинения и напряжения, соответствующие моменту появления люминесценции пленок при растяжении; естественно, что при повышении чувствительности установки предельные значения ε^* и σ^* могут измениться. Часть полимеров (ПЭВД, СЭБ, СЭП) светится только при разрыве. Свечение при деформировании характерно для ФП различных марок, ПЭТФ, СКЭП и для вулканизатов НК. Нижний предел относительного удлинения, соответствующий моменту появления люминесценции (см. табл. 2) и интенсивность люминесценции при разрыве, по-видимому, связаны между собой. На рис. 4 эта взаимосвязь показана графически. Точки, соответствующие различным полимерам, удовлетворительно укладываются около одной кривой. Чем ниже деформационный порог появления люминесценции, тем интенсивнее светится пленка в момент разрыва. Пока трудно судить о том, насколько общий характер имеет эта закономерность.

кальной пунктирной линией; послесвечение в этом опыте выражено очень четко.

Из этих наблюдений видно, что свечение возникает при растяжении пленок, резком сокращении растянутых пленок, преимущественно эластомеров, и при разрыве. Пленки светятся как в момент деформирования, так и некоторое время спустя после разрушения или сброса давления. Длительность свечения и его интенсивность зависят от условий испытаний и природы полимера.

На рис. 3 показана зависимость интенсивности свечения пленок в момент разрыва от скорости деформирования. Пленки различных полимеров испытывали на разрывной машине. У всех исследуемых полимеров с ростом скорости деформирования интенсивность люминесценции растет по затухающему закону, а положение кривой определяется природой полимера. Следует отметить, что даже для кривой I интенсивность свечения сравнительно мала и лишь в 10^2 — 10^3 раз превышает порог чувствительности фотоумножителя. Кроме того, так же как и при измерениях прочности полимеров, разброс в результатах параллельных опытов достигает 20—40%.

В табл. 2, столбец I, сравнивается люминесценция пленок различных полимеров при разрыве. За единицу условно принята интенсивность свечения пленки ФП-4 в момент разрыва при одноосном растяжении на разрывной машине со скоростью $15 \text{ мм} \cdot \text{сек}^{-1}$; все данные рассчитаны с учетом толщины пленки (зависимость интенсивности свечения от толщины прозрачных пленок — линейная).

При разрыве наиболее интенсивно светятся ФП-4 и ПЭТФ. Промежуточное положение занимают ФП-40 и СКЭП; примерно одинаковая люминесценция наблюдается в пленках СЭП, СЭБ, ПВХ и ПЭВД, вулканизатов НК.

Интенсивность люминесценции, возникающей при деформировании пленок, зависит от температуры; высота пиков свечения в моменты резкой подачи и сброса давления (растяжение сжатым газом, кривые типа б рис. 2) при постепенном охлаждении пленки начинает падать в определенном интервале температур. Этот интервал установлен для НК, вулканизированного серой, -215°K и для СКЭП -220°K . Как правило, люминесценция пропадает вблизи температуры стеклования, т. е. одновременно с изменением деформационных свойств полимера. Для возбуждения хотя

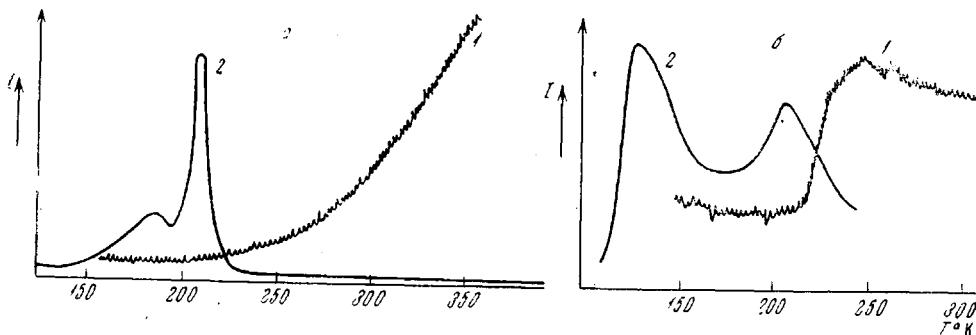


Рис. 6. Температурные кривые высыпчивания порошков вулканизата СКЭП (а) и СЭП (б):
1 — после диспергирования; 2 — после γ -облучения (радиотермolumинесценция); доза облучения для СЭП — 1; СКЭП — 0,2 Мрад

бы слабой люминесценции в этой области температур ($T \leq T_c$) необходимо сильно увеличить давление сжатого газа; например, для НК, вулканизированного серой, от 0,4 до 5 $\text{kG} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Суммарная интенсивность люминесценции, возникающей при деформировании пленок, слишком мала для измерения спектров и поэтому первые опыты по оценке спектрального состава люминесценции были выполнены на установке с одновременной регистрацией свечения двумя фотомножителями, чувствительными к различным областям спектра — ФЭУ-13 ($\lambda_{\max} = 410 \pm 10 \text{ мкм}$) и ФЭУ-22 ($\lambda_{\max} = 750 \pm 100 \text{ мкм}$). Максимум спектральной кривой для ФЭУ-22 сдвинут в красную область спектра.

Пленку НК, вулканизованную перекисью дикумила, толщиной 1 мм деформировали сжатым воздухом в зажимах типа а (рис. 1), но с прозрачной задней стенкой. Нижняя кривая на рис. 5 соответствует показаниям ФЭУ-13; первый пик соответствует резкой подаче давления ($p = 0,5 \text{ kG} \cdot \text{cm}^{-2}$), а второй, более высокий — моменту сброса давления (кривая а). Оба пика сопровождаются послесвечением. Фотомножитель ФЭУ-22 в том же опыте зарегистрировал только один пик свечения в момент сокращения деформированной пленки (кривая б); ни момент растяжения, ни послесвечение фотомножителем ФЭУ-22 не зарегистрированы. Опыты повторяли несколько раз, но результат оставался одинаковым. В одном из опытов свечение регистрировали фотоумножителем ФЭУ-13 со светофильтром ОС-13, пропускающим только в красной области спектра (рис. 5, кривая в). В этом случае, так же как и с ФЭУ-22, наблюдается краткая вспышка свечения в момент сброса давления, послесвечение отсутствует. Результаты этих предварительных опытов позволяют предполагать, что люминесценция, возникающая при деформировании и разрушении пленок, связана с существованием нескольких типов процессов, приводящих к высыпчиванию.

На рис. 6 и 7 показаны кривые высыпчивания, которые наблюдали при размораживании порошков полимеров после механической обработки в вибрационной мельнице при низкой температуре ($80-100^{\circ}\text{K}$). Порошки полимеров, не размораживая, переносили в кювету, установленную в воз-

душном термостате перед входом фотоумножителя. Температуру повышали примерно с постоянной скоростью (20—30 град/мин) от 150 до 360°К. По мере размораживания порошков обычно наблюдается несколько пиков люминесценции; положение пиков или участков подъема на температурных кривых высвечивания свое для каждого полимера.

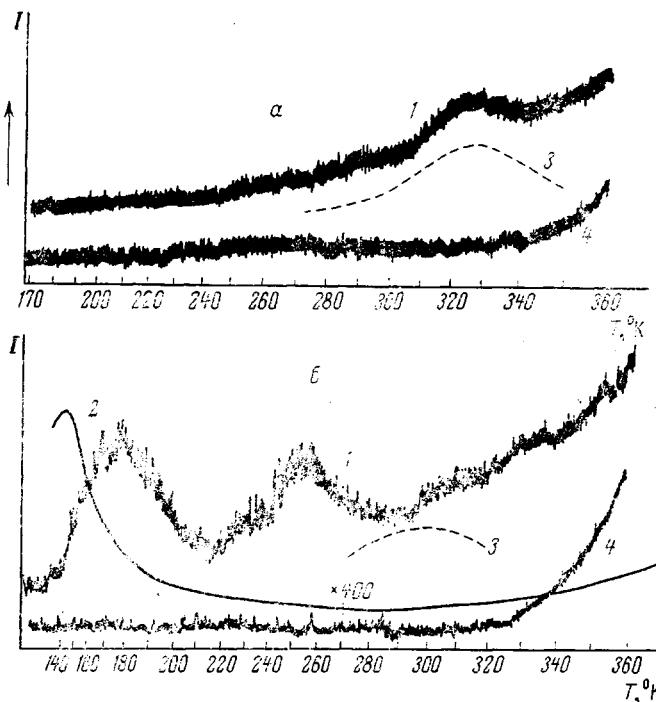


Рис. 7. Температурные кривые высвечивания порошков ПММА (а) и ПС (б):

1 — после диспергирования; 2 — после γ -облучения (радиотермолюминесценция); доза облучения 1 Мрад; 3 — расчетная кривая (уравнение (4)); 4 — после отжига при 300°К

Характер температурных кривых высвечивания тесно связан с природой люминесценции. В общем случае, свечение при механическом деформировании и разрушении полимеров может возникать, во-первых, в результате рекомбинации заряженных частиц или радикалов (известно, что деформирование полимеров приводит к появлению зарядов [13], а радикалы образуются на месте разрыва макромолекул). Во-вторых, свечение может быть вызвано прямым механическим возбуждением отдельных связей основной цепи макромолекулы, однако возбуждение электронных уровней, соответствующих видимой области спектра в карбоцепных полимерах, таких как ФП, ПЭВД и др., маловероятно.

На основании изложенного целесообразно различать три вида люминесценции, сопровождающей механическое деформирование и разрушение полимеров: 1) люминесценция в процессе деформации растяжения и разрыва пленки полимерного материала; 2) люминесценция в стадии сокращения предварительно растянутого эластомера; 3) люминесценция в процессе нагревания порошка полимерного материала, полученного диспергированием при низких температурах.

Свечение, возникающее в результате рекомбинации радикалов (хемилюминесценция), описано в литературе [9]. Хемилюминесценцию наблюдали и при радикальных реакциях после механического диспергирования полимеров [6]. Закономерности образования и гибели радикалов при механической деструкции макромолекул изучены методом ЭПР [5, 14, 15].

При механическом разрушении карбоцепных полимеров на воздухе образуются перекисные радикалы ROO' . Кинетика рекомбинации перекисных радикалов во многих случаях удовлетворительно описывается уравнением реакции второго порядка:

$$\frac{d[\text{ROO}']} {d\tau} = k [\text{ROO}']^2; \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

(исключая короткий начальный участок). Значения предэкспоненциального множителя k_0 и энергии активации E для ПММА, ПС и некоторых других полимеров известны [15], следовательно, можно ориентировочно установить область температурных кривых, где высвечивание может быть вызвано рекомбинацией радикалов.

Интенсивность люминесценции I прямо пропорциональна скорости рекомбинации радикалов, а скорость повышения температуры в наших опытах постоянна, т. е.

$$I \sim \frac{d[\text{ROO}']} {d\tau} \quad (2) \quad \text{и} \quad \frac{dT} {d\tau} = \beta \quad (3)$$

В этих условиях интенсивность свечения, вызванного гибеллю перекисных радикалов, будет изменяться с ростом температуры следующим образом:

$$I \approx \frac{k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT_{(\tau)}}\right]}{\left\{k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT_{(\tau)}}\right] \cdot \frac{R}{\beta \cdot E} \left[T_{(\tau)}\right]^2 + \frac{1}{[\text{ROO}']_0}\right\}^2} \quad (4)$$

Уравнение (4) получено при совместном решении соотношений (1) – (3); решение приближенное и справедливо при $E/RT > 10$. Обозначение $T_{(\tau)}$ показывает, что температура растет с постоянной скоростью. Температурные кривые высвечивания имеют максимум. В точке максимума

$$\frac{E}{RT_{\max}} + \ln \frac{\beta E}{RT_{\max}^2} = \ln k_0 [\text{ROO}']_0 \quad (5)$$

Положение T_{\max} определяется величиной кинетических констант E и k_0 , а также зависит от скорости повышения температуры и исходной концентрации радикалов $[\text{ROO}']_0$. Изменение этих параметров оказывает сильное влияние на положение максимума; так, при увеличении E на 1 ккал/моль (от 17 до 18 ккал/моль) T_{\max} сдвигается на 20° , при увеличении исходной концентрации радикалов в 10 раз (от 10^{17} до 10^{18} г^{-1}) максимум сдвигается на 30° .

На рис. 7 рядом с экспериментальными данными для ПММА и ПС пунктиром нанесены расчетные кривые высвечивания. При расчетах принято для ПММА: $k_0 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ л/сек}$, $E = 17 \text{ ккал} \cdot \text{моль}$ [15]; для ПС: $k_0 = 10^{-7} \text{ л/сек}$, $E = 18 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [15]; в обоих случаях $\beta = 0,3 \text{ град/сек}$, и $[\text{ROO}']_0 = 1 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ (исходная концентрация радикалов была измерена методом ЭПР).

В ПММА (рис. 7, а) при $T < T_{\max}$ форма и положение расчетной кривой практически совпадают с кривой высвечивания и можно полагать, что свечение, которому соответствует пологий максимум в области 320 – 330°K , возникает в результате реакций гибели перекисных радикалов. В ПС (рис. 7, б) рост интенсивности свечения выше 290°K также, по-видимому, объясняется рекомбинацией радикалов.

При $T > T_{\max}$ в ПММА, ПС свечение вместо того, чтобы гаснуть, усиливается. Увеличение интенсивности наблюдали и в образцах полимера, где радикалы отсутствуют. На рис. 7 кривые 4 соответствуют опытам с порошками ПС и ПММА после хранения их на воздухе при комнатной

температурае; все радикалы в этих условиях рекомбинировали. На кривых высвечивания сохранился лишь участок роста интенсивности люминесценции при температурах выше 330°К. В этой области начинает играть роль люминесценция, вызванная термоокислительными реакциями, инициированными распадом перекисей [6, 9, 16]. Перекиси и гидроперекиси накапливаются в полимере в процессе гибели радикалов на воздухе.

В некоторых полимерах: ПС, ПММА и других на кривых высвечивания есть максимумы при низких температурах (180—250°К). Максимумы при низких температурах, как правило, плохо воспроизводятся. Так, из 20 опытов с ПС максимум при 255°К наблюдали только в 15, причем интенсивность его менялась в 2—4 раза, а положение сдвигалось в пределах 200°; из 5 опытов с ПММА максимум при 230°К зарегистрирован только в одном.

Радикалы, образующиеся при механической деструкции полимеров (ПС, ПММА), как правило, устойчивы при температурах ниже 250°К и люминесценцию при низких температурах нельзя объяснить их рекомбинацией. Вспышки свечения при низких температурах были обнаружены в γ-облученных полимерах (радиотермолюминесценция) [12, 17]. Радиотермолюминесценция возникает в результате рекомбинации заряженных частиц (ионы, электроны, стабилизированные различными участками макромолекул, в том числе радикалами, и т. п.). В точках, характерных для каждого полимера (например, при температуре стеклования), подвижность заряженных частиц увеличивается и их рекомбинация вызывает вспышку свечения. Кривые радиотермолюминесценции показаны на рис. 6 и 7 тонкими сплошными линиями. Максимумы радиотермолюминесценции для некоторых полимеров (ПС, СЭП) расположены рядом с низкотемпературными максимумами на кривых высвечивания измельченных полимеров. Интенсивность радиотермолюминесценции во много раз (до 10⁶) выше интенсивности свечения порошков. Это связано, вероятно, с более высокой концентрацией заряженных частиц в γ-облученных образцах, при этом концентрации радикалов в обоих случаях различаются не более, чем в 3—5 раз.

Таким образом, исследование кривых термолюминесценции измельченных полимеров представляется перспективным для изучения природы центров свечения, т. к. этим методом, по-видимому, можно разделить различные процессы, приводящие к высвечиванию.

Авторы выражают благодарность В. Я. Шляпинтоху и В. Г. Никольскому за ценные советы.

Выводы

1. Обнаружена и исследована люминесценция, возникающая при растяжении пленок полимеров, при их сокращении и разрыве. Разработана методика деформирования и разрушения полимерных материалов перед входом фотоумножителей, чувствительных в видимой и красной областях спектра.

2. При разрыве наиболее интенсивно светятся пленки из ФП-4 и ПЭТФ, промежуточное положение занимают ФП-40, ФП-4М, СКЭП; слабее светятся пленки из ПЭВД, СЭП, СЭБ, ПВХ, ПП, вулканизатов НК и др. В пленках из СКЭП, ПЭТФ, ФП-4, вулканизатов НК разрыв или резкое сокращение сопровождаются послесвечение (до 15 мин.) Во всех опытах интенсивность свечения сравнительно мала и лишь в 100—1000 раз превышает порог чувствительности фотоумножителей.

3. Высказано предположение, что люминесценция при деформировании и разрушении полимеров возникает в результате нескольких процессов. При деформировании пленок вулканизатов НК обнаружены два типа процессов, отличающихся по спектральному составу излучения и кинетике послесвечения.

Исследование термолюминесценции порошков полимеров после меха-

нической обработки, по-видимому, позволит разделить различные процессы, вызывающие люминесценцию. В частности, в ПММА и ПС в области 270—330° К свечение связано с рекомбинацией перекисных радикалов, образующихся при механическом разрыве макромолекул, рост интенсивности выше 330° К связан с термоокислительными реакциями, инициированными распадом гидроперекисей.

Поступила в редакцию
30 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Экзоэлектронная эмиссия, под ред. Н. И. Кобозева, Изд-во иностр. лит., 1962.
2. P. A. Thieszen, K. Meyer, G. Heinicke, Grundlagen der Tribiochemie, Akademie — Verlag, Berlin, 1967.
3. Н. А. Кротова, В. В. Каравасев, Б. В. Дерягин, Докл. АН СССР, **109**, 728, 1956.
4. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд-во АН СССР, 1949.
5. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, **140**, 145, 1961.
6. М. У. Кислюк, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., **B9**. 612, 1967.
7. А. М. Поляков, Н. А. Кротова, Докл. АН СССР, **151**, 130, 1967; Сб. Исследование в области поверхностных сил, изд-во «Наука», 1964.
8. А. М. Поляков, Ю. Ф. Курдубов, Н. К. Барамбайм, Н. А. Кротова, Докл. АН СССР, **175**, 72, 1967.
9. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, изд-во «Наука», 1966.
10. Л. М. Лебедев, Приборы и машины для испытания полимеров, изд-во «Машиностроение», 1967.
11. М. И. Аронов, Приборы и техника эксперимента, **1**, 153, 1959.
12. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, **134**, 134, 1960.
13. Б. А. Догадкин, В. Е. Гуль, Г. А. Лущейкин, Коллоидн. ж., **25**, 412, 1963.
14. С. Н. Журков, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, Докл. АН СССР, **159**, 303, 1964.
15. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, **38**, 593, 1969.
16. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, З. З. Галейс, Докл. АН СССР, **175**, 392, 1967.
17. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, **5**, 268, 1964.

ABOUT LUMINESCENCE ACCOMPANIED MECHANICAL DEFORMATION AND RAPTURE OF POLYMERS

*P. Yu. Butyagin, V. S. Erofeev, I. N. Musaelyan,
G. A. Patrikeev, A. N. Streletshtsi, A. D. Shulyak*

Summary

Luminescence at tension, contraction and rapture of polymer films has been discovered and studied. Intensity of rapture luminescence is decreased in order fluoropolymers > polyethyleneterephthalate (PETP) > ethylene-propylene vulcanizate (SKEP) > natural rubber vulcanizate, (VK), high pressure polyethylene, polyvinylchloride (PVC) etc. In the films, of NK, SKEP, PVC, PETP rapture and sudden contraction is accompanied with post-luminescence (up to 15 min). In all cases the intensity of luminescence is low, it is only by 100-1000 times higher than sensitivity threshold of the photomultipliers. Deformation of the polymers gives rise to several luminiscence centers differing on the spectral composition and kinetics of post-effect. At heating of the samples mechanically treated at low temperature (grinding at 100° K) several luminescence maxima are observed. The maxima at 250-330° K (PMMA, PS) correspond to recombination of the radicals rising at mechanical rapture of the macromolecules. Increase of the intensity at 330° K is due to thermooxidative reactions.
