

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА
РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ**

B. A. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова,

[B. A. Каргин]

Ранее [1—4] было установлено, что β -, γ -, δ -релаксационным областям в полиэтилене соответствуют β -, γ -, δ -максимумы на кривой радиотермолюминесценции (РТЛ). При исследовании РТЛ полиэтилена высокого давления (ПЭВД) при температурах выше комнатных нами обнаружен новый максимум свечения при температуре $51 \pm 5^\circ$. Интенсивность последнего на два порядка меньше интенсивности β -максимума (максимума при температуре стеклования).

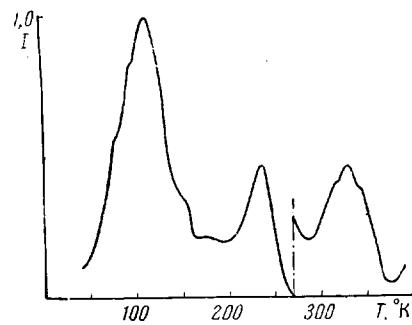
Следует обратить внимание, что положение высокотемпературного максимума на кривой РТЛ совпадает с положением α -перехода в полиэтилене, который ранее исследовали методом механических [5—7] и диэлектрических [7] потерь. Температура этого перехода колеблется от 50 до 60° в зависимости от термической предыстории образца и частоты, используемой при исследовании. У образцов, отожженных при 130° , α -переход обнаруживается при 70° . Одни авторы [6, 7] связывают потери в этом интервале температур с началом плавления кристаллических областей; другие [5] считают, что при этой температуре происходит размораживание движения складок на поверхности ламелей в полимере. В дальнейшем максимум на кривой РТЛ в этом температурном интервале будем называть α -максимумом. В итоге кривая РТЛ для ПЭВД будет иметь вид, показанный на рисунке. Видно, что всем релаксационным областям в полиэтилене соответствуют максимумы на кривой РТЛ.

Для исследования α -максимума образцы ПЭВД в виде пленки толщиной 100 μm готовили горячим прессованием на воздухе без дальнейшей термообработки. Облучение проводили в жидком азоте на γ -источнике Co^{60} .

Было исследовано поведение светосуммы в α -максимуме (площадь под кривой РТЛ в α -максимуме) при изменении дозы облучения от 0,02 до 13 $Mrad$. Оказалось, что светосумма растет линейно до 3 $Mrad$. При дальнейшем увеличении дозы вплоть до 13 $Mrad$ мы не заметили изменения светосуммы в α -максимуме.

Мы также исследовали действие освещения нефильтрованным светом от лампы накаливания на облученный образец, находящийся в азоте. Оказалось, что освещение в течение трех часов не изменяет заметным образом светосумму в α -максимуме, в то время как площадь под β -максимумом уменьшается в 100—200 раз. Светосумма в α -максимуме сохраняется также при выдерживании образца в жидким азоте в течение 3 суток.

Ранее [8] было показано, что при 50° в полиэтилене происходит гибель радикалов предположительно аллильного типа, накопленных при радиолизе. В этом температурном интервале Франкевич и Тальрозе [9] наблюдали «возгорание» электропроводности при разогревании облученного полиэтилена. Наконец, характер роста светосуммы в α -максимуме в зависимости от дозы подобен накоплению аллильных радикалов при низкотемпературном радиолизе, но отклонение от ли-



Кривая РТЛ для ПЭВД, облученного дозой в 1,8 $Mrad$, скорость разогрева 10 град/мин, $\times 100$. I — интенсивность, произв. единицы

нейности в последнем случае происходит примерно при 15 Mрад [10]. Все эти факты свидетельствуют об общности таких явлений как радиотермолюминесценция, термостимулированная электропроводность и размораживание молекулярной подвижности при α -переходе в полиэтилене.

Можно предположить, что при размораживании молекулярной подвижности в α -переходе заряды, стабилизированные на аллильных радикалах (на такую возможность впервые указал Тальрозе [11]), получают возможность двигаться и рекомбинировать, приводя к «возгоранию» электропроводности и появлению α -максимума на кривой РТЛ. На тесную связь механизмов электропроводности и РТЛ указывают также близкие значения энергии активации, вычисленные по началу подъема на кривой РТЛ и кривой термостимулированного тока (по рис. 2 в работе [9]), равные соответственно 1,2 и 1,4 эв.

Различное поведение α - и β -максимумов на кривой РТЛ при освещении видимым светом можно объяснить, если учесть, что аллильные радикалы являются более глубокими ловушками для электронов, чем алкильные [12], на которых стабилизируются электроны, ответственные за свечение в β -максимуме.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. С. Баранову и В. В. Ялпачек за помощь при проведении эксперимента.

Выводы

Обнаружен максимум на кривой радиотермолюминесценции полиэтилена при $51 \pm 5^\circ$, что совпадает с температурой α -релаксационной области для этого полимера.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, **134**, 134, 1960.
2. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский. Высокомолек. соед., **5**, 1328, 1963.
3. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, И. В. Черняк, Н. А. Словохотова, Химия высоких энергий, **2**, 191, 1968.
4. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, И. В. Черняк, Химия высоких энергий, **3**, 452, 1969.
5. K. M. Sinnott, J. Polymer Sci., **B3**, 945, 1965.
6. K. Schmieder, K. Wolf, Kolloid-Z., **134**, 149, 1953.
7. W. G. Oakes, D. W. Robinson, J. Polymer Sci., **14**, 505, 1954.
8. А. Т. Корицкий, Ю. А. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Водский, Высокомолек. соед., **1**, 1182, 1959.
9. Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, Труды Второго Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 651.
10. Н. А. Словохотова, А. Т. Корицкий, В. А. Каргин, Н. Я. Бубен, З. Ф. Ильичева, Высокомолек. соед., **5**, 575, 1963.
11. В. Л. Тальрозе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 369.
12. Н. С. Бучельникова, Успехи физ. наук, **3**, 351, 1958.

УДК 678.041.2

НЕПОЛНЫЕ И ПОЛНЫЕ СМЕШАННЫЕ ЭФИРЫ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

И. М. Оруджева, А. А. Вагабова

Стабилизации высокомолекулярных соединений с помощью различных стабилизаторов уделяется все больше и больше внимания. Широкое применение в качестве стабилизаторов для полимерных материалов получили производные ароматических углеводородов, особенно алкилфенолов. Ранее, на примере изучения влияния неполных смешанных эфиров фосфористой