

трических кривых составить некоторое представление о типе сшивок в узлах каркаса студня. Так, по нашим представлениям, возникновение Н-связей в процессе студнеобразования и комплексообразования, сопровождающееся появлением новых полос поглощения, связано с упорядочением мономерных звеньев вокруг молекулы красителя по типу комплексообразователь — лиганды (ПВС — конго красный). В случае же появления гипсохромного или батохромного эффекта возникновение Н-связей происходит уже в жестких структурах без изменения расположения цепей (ПВС — хризоидин, желатина — акридиновый желтый). Димеризующиеся на полимере красители не способствуют студнеобразованию (агароид, фуксин основной, родамин 6Ж и метиловый фиолетовый). Отсутствие изменения на спектрофотометрической кривой при введении полимера в раствор красителя свидетельствует об отсутствии взаимодействия, а, следовательно, и студнеобразования (ПВС аморфный — хризоидин, ПВС — метиловый фиолетовый или фуксин основной).

Выводы

1. Метод спектрофотометрии окрашенных студней, а именно,— метод зондирования различными красителями,— позволяет составить представление как о природе студнеобразования, так и о природе узлов каркаса студня. Для возникновения студнеобразования необходимо либо наличие в полимере некоторой степени упорядоченности макромолекул, либо создания ее за счет сшивающего агента, являющегося одновременно молекулярным зондом.

2. Взаимодействие в системах ПВС, желатина, красители — вода, сопровождающееся студнеобразованием или упрочнением уже имеющегося студня, идет с участием водородных связей. Ни гидрофобные взаимодействия, ни димеризация красителя на полимере не способствуют студнеобразованию.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
2 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ф. М и к у л ь с к и й, Л. Г. Д у б и н а, Л. И. Х о м у т о в, Е. П. К о р ч а-
г и н а, Высокомолек. соед., А12, 47, 1970.
2. В. В. К у р а с о в, Коллоидн. ж., 27, 396, 1965.
3. G. С e n t o l a, Tinctoria, 52, 341, 1955.
4. М. В. С а в о с т я н о в а, Успехи химии, 32, 1233, 1963.

УДК 541.64 : 532.2

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ БЛОЧНОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

*C. A. Малиновская, A. H. Гуренко, A. P. Даий,
O. A. Гундер*

В результате исследования прозрачности пластмассовых сцинтилляторов (ПС) на основе полиметилметакрилата (ПММА) с нафталином [1] было установлено, что коэффициент поглощения, измеряемый вдоль оси цилиндрических образцов, полученных при одинаковом температурном режиме

К статье С. А. Малиновской и др., к стр. 17

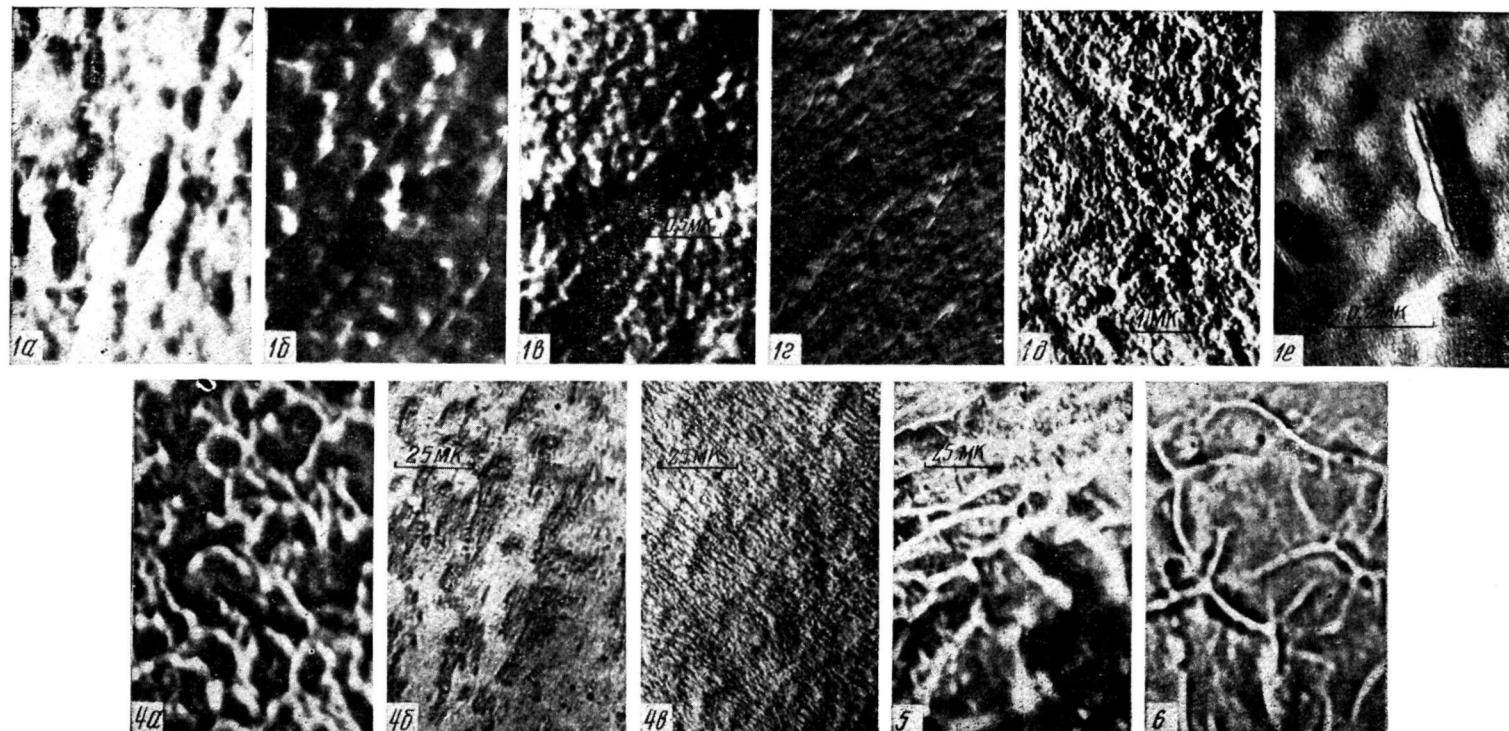


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности скола блочных образцов ПММА:

a — полимеризация при 18°; *b* — при 50°; *c* — ПММА, содержащий 15% нафталина, полимеризация при 18°; *g* — подвергнутый отжигу при 110—115°; *d* — содержит нафталин (15%), подвергнутый отжигу; *e* — элементы надмолекулярной структуры блочного ПММА, содержащего 15% нафталина

Рис. 4. Фотографии трех (*a*—*e*) сколов блочного образца ПС, соответствующих плоскостям *A*, *B*, *C*, полученных на оптическом микроскопе

Рис. 5. Фотография скола, полученного в двух плоскостях сразу

Рис. 6. Скол после травления растворителем (диметилформамидом)

полимеризации, зависит от расположения формы с полимеризующейся массой в процессе реакции. Образцы, полученные в вертикально расположенной форме, имеют меньший коэффициент поглощения ($\alpha \approx 0,003 - 0,005 \text{ см}^{-1}$), чем образцы, изготовленные в форме, находящейся в горизонтальном положении ($\alpha \approx 0,01 \text{ см}^{-1}$). Следовательно, пропускание света собственной люминесценции у сцинтилляторов на основе ПММА во взаимно перпендикулярных направлениях различно.

Данное явление можно объяснить анизотропией полимерной матрицы, обусловленной химической природой и строением надмолекулярной структуры блочного ПММА [2], либо неравномерным распределением активатора (нафталина) по высоте образца. Однако определенное поляро-графическим методом распределение нафталина практически оказалось неизменным по всему объему сцинтиллятора.

Из ряда работ [3, 4] следует, что в аморфных полимерах существует упорядоченная надмолекулярная структура. Так, Новиковым и Салуэнья [5] установлено, что блочный ПММА обладает микроструктурой, представляющей собой отдельные домены с явно выраженным центром и фибрillоподобными образованиями. На периферии доменов молекулы или части молекул расположены параллельно границам. Следовательно, связь между доменами в основном определяется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, что сказывается на механических свойствах блочного ПММА [6].

Есть основания полагать, что наличие надмолекулярной структуры в ПММА, условия ее формирования влияют на оптические характеристики, в частности на прозрачность блочных образцов.

Известно, что прозрачность сцинтилляционных систем на основе жидких растворителей, сходных по своему строению с полимерной основой, выше чем у полимера, что объясняется большей оптической однородностью жидкостей. Однако работы по исследованию зависимости оптических характеристик ПС от структурных особенностей полимерной матрицы нам неизвестны. В зависимости от температурного режима полимеризации одного и того же мономера образуются термодинамически выгодные конформации, крайними видами которых являются глобулы и фибрillы.

При полимеризации ПС на основе ПММА, протекающей при 18° , т. е. намного ниже температуры стеклования полимера, есть основание считать возможным образование глобулярных структур [2]. Однако последующий отжиг готового образца при температуре, превышающей температуру стеклования ($\sim 115^\circ$), способствует снятию напряжений, возникших в процессе полимеризации, образованию более сложных надмолекулярных структур и повышению упорядоченности. Возможно предположить, что в блочном ПММА расположение надмолекулярных образований — доменов — подчиняется определенной закономерности и по-разному влияет на прохождение светового луча в зависимости от его направления.

Ранее исследование структуры ПММА производили на блочных образцах с неизвестной предысторией их получения [5, 6]. Поэтому представляло интерес выяснить влияние на структуру ПММА температурного режима его получения, а также присутствия нафталина и люминесцирующих добавок.

Исследование надмолекулярной структуры проводили на оптическом микроскопе МИМ-8М при трехсоткратном увеличении, а также на электронном микроскопе ЭВМ-150 с линейным разрешением в 5 \AA с платиноугольных реплик. Сколы для исследования получали по методике, описанной в работе [7].

На рис. 1(см. вкл. к стр. 5) представлены электронно-микроскопические снимки образцов ПММА и ПММА с нафталином, изготовленные полимеризацией мономера метилметакрилата (ММА) и раствора нафталина

в ММА при 18 и 50°, т. е. ниже температуры стеклования полимера, с последующим отжигом и без него. Как видно, наиболее характерно для всех исследуемых объектов наличие глобуллярных структур и перестройки глобул в линейные структуры, которые особенно четко проявляются после отжига, а в образце, содержащем нафталин, элементы надмолекулярной структуры укрупняются и приобретают вид доменов. При большом увеличении можно увидеть отдельные элементы надмолекулярной структуры (см. вклейку к стр. 4).

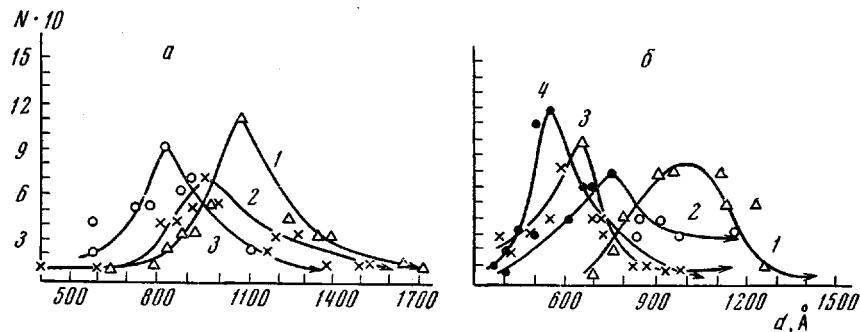


Рис. 2. Кривые, характеризующие зависимость размера простейших надмолекулярных образований от концентрации люминесцирующей добавки (а) и температуры полимеризации и присутствия нафталина (б):

а: 1 — 0,01; 2 — 0,1; 3 — 0,2%; б: 1 — полимеризация при 50°; 2 — при 18°; 3, 4 — тоже в присутствии 15% нафталина, N — количество надмолекулярных образований соответствующего размера

Введение нафталина в ПММА уменьшает размеры глобул также, как и введение люминесцирующих добавок (рис. 2), но увеличивает размер доменов.

На наш взгляд, образование более сложных вторичных надмолекулярных структур и возможность их упорядочения было интересно изучить на оптическом микроскопе при различных плоскостях скола блочного образца (рис. 3).

На рис. 4 видна структура, напоминающая «соты», либо домены, выходящие под углом к плоскостям сколов, в частности под углом 60° к плоскости А.

На рис. 5 представлена фотография скола, где ясно видна надмолекулярная структура сразу в нескольких плоскостях.

Далее (рис. 6) представлена снятая на оптическом микроскопе фотография скола, подвергнутого действию растворителя (травлению): свежий скол блочного образца в течение 0,5—1 часа омывали медленно капающим из бюретки растворителем (метилэтилкетоном, диметилформамидом). На фотографии как бы обнажен «остов» из полимерных вторичных надмолекулярных структур как «каркас», в котором устраиваются все остальные компоненты блочного образца. Здесь четко можно выделить основные направления, общая картина сходна с рис. 5.

Из приведенных данных следует, что расположение структурных единиц неодинаково в различных направлениях, что может оказаться на прозрачности образца. Для проверки этого предположения были определены

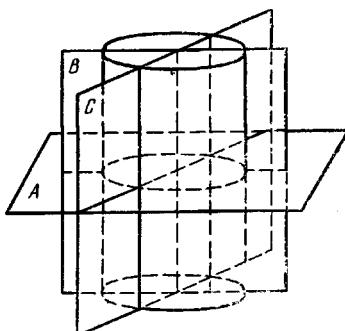


Рис. 3. Взаимное расположение плоскостей скальвания

коэффициенты поглощения в блоке ПС на основе ПММА при различном положении источника возбуждения (рис. 7, а) при нагружении образца сжимающим усилием. В зависимости от деформации образца коэффициент

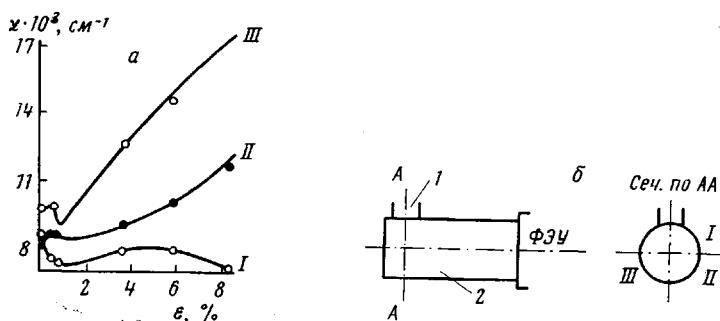


Рис. 7. Зависимость коэффициента поглощения ПС α от деформации образца ϵ , подвергнутого сжатию (а), при различном положении источника γ -излучения (б):

1 — источник γ -возбуждения; 2 — пластмассовый сцинтиллятор; I, II, III — фиксированные положения на образце ПС, для которых приведены значения а

поглощения изменяется неодинаково для выбранных направлений измерения (рис. 7, б). Это можно интерпретировать как подтверждение наличия некоей ориентации надмолекулярной структуры и связанной с ней оптической анизотропии образца.

Выводы

- Обнаружено наличие простейших структурных элементов в процессе низкотемпературной полимеризации и образование сложных надмолекулярных структур при отжиге как в образцах чистого полиметилметакрилата, так и в пластмассовых сцинтилляторах.
- Показано, что введение нафталина и люминесцирующих добавок уменьшает размер структурных единиц.
- Выявлена определенная ориентация сложных структур типа доменов, замечена ее связь с оптическими свойствами.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт монокристаллов

Поступила в редакцию
28 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

- О. А. Гундер, С. А. Малиновская, А. Р. Даич, Л. Г. Тесля. Приборы и техника эксперимента, 1969, № 3, 66.
- Новейшие методы исследования полимеров изд-во «Мир», 1966, гл. XIV.
- В. А. Кагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
- В. А. Кагин, Успехи химии, 35, 1022, 1966.
- Н. П. Новиков, С. С. Салуэнья, Докл. АН СССР, 182, 604, 1968.
- Н. П. Новиков, А. А. Холодилов, Ф. Н. Чернявский, В. А. Кагин, Докл. АН СССР, 183, 1375, 1968.
- С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 4, 282, 1962.