

Составы сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа.  $T_{\text{пп}}$ ,  $T_c$  определяли по термомеханическим кривым, снятым на приборе Цетлина при нагрузке 1 кГ/см<sup>2</sup>. Условия приготовления таблеток: давление 160 кГ/см<sup>2</sup>, 70°. ИК-спектры пеплощечения снимали на спектрофотометре ИКС-22 в области 600—2000 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде таблеток из KBr (полимер : KBr = 1 : 100).

Ташкентский политехнический институт

Поступила в редакцию  
28 XII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, Н. С. Простаков, Высокомолек. соед., 8, 532, 1966.
2. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 166, 381, 1966.
3. F. E. Karasz, N. J. MacKnight, Macromolecules, 1, 537, 1968.
4. М. Ф. Маргаритова, К. А. Русакова, В. А. Снимщикова, Высокомолек. соед., A12, 1261, 1970.
5. Ю. С. Зайцев, В. Д. Енальев, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., A12, 2500, 1970.
6. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 446.

УДК 541.64:539.107:535

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

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

Настоящая работа проделана с целью сопоставления данных по молекулярному движению в полимерах, полученных методом радиотермолюминесценции (РТЛ) и другими методами. Исследовали РТЛ линейного полиэтилена (ПЭ) в интервале температур 4—220° К. ПЭ (мол. вес 550 000 и плотность 0,966 г/см<sup>3</sup>) использовали в виде порошка; навеска — 2—4 мг. Образцы в специальных ампулах, помещенных в жидкий гелий, облучали до дозы в 0,1 Мрад. Предварительно ампулы с образцами вакуумировали и заполняли гелием при комнатной температуре.

Кривая РТЛ линейного ПЭ в виде порошка состоит из двух близко расположенных максимумов при 110—120° К ( $\delta$ -максимум) и одного при ~180° К (рис. 1). При малых дозах (<1 Мрад) более интенсивен первый максимум в дублете, при дозах >4 Мрад доминирует вторая компонента.

В литературе известны максимумы механических потерь при столь низких температурах [1—3], однако только отдельным авторам [2] удается наблюдать именно два максимума (при 103—113 и 135° К) в дополнение к интенсивному  $\gamma$ -максимуму (163° К). Для разветвленного ПЭ наблюдается корреляция между содержанием СН<sub>3</sub>-групп и интенсивностью проявления этого перехода [3]. Именно размораживание концов цепей и малых разветвлений может привести к появлению  $\delta$ -максимума на кривой РТЛ ПЭ. Тонкая структура максимума, по-видимому, обусловлена наличием двух типов концов, один из которых включены в кристаллиты, а другие расположены на их поверхности. Последнее показано для линейного ПЭ [4].

Представляло интерес выяснить, действительно ли  $\delta$ -максимум на кривой РТЛ обусловлен теми же процессами молекулярной подвижности, что и механические потери или они случайно оказались в одном интервале

температуру. С этой целью была исследована зависимость положения  $\delta$ -максимума ( $T_\delta$ ) \* от скорости разогревания  $w$  при изменении последней от 3 до 150 град/мин. Оказалось, что эти две величины связаны известным соотношением для релаксационных переходов (рис. 2)

$$1/T_\delta = C_1 - \frac{k}{E} \ln w$$

Определенная энергия активации  $E$  (5,5 ккал/моль) близка к значениям, полученным из температурно-частотной зависимости максимума механических потерь (5 и 7,6 ккал/моль [1, 2]).

Предварительная ориентация (1500% вытяжки при 95°) и спиление (300 Мрад в вакууме) пленки линейного ПЭ приводят к сдвигу  $\delta$ -макси-

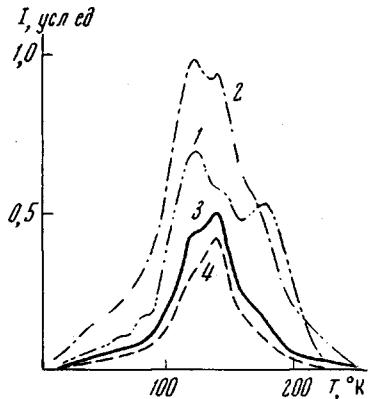


Рис. 1

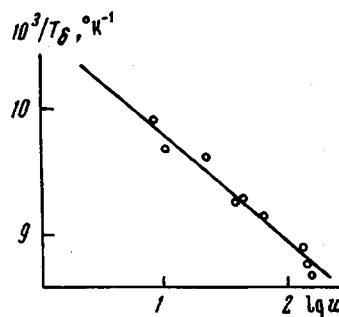


Рис. 2

Рис. 1. Кривые РТЛ линейного ПЭ, облученного при 4°К до дозы 0,2 (1); 0,7 (2); 4 (3) и 8,4 Мрад (4). Скорость разогрева 40 град/мин

Рис. 2. Линейная анаморфоза для зависимости положения  $\delta$ -максимума РТЛ линейного ПЭ от скорости разогревания

мума к высоким температурам на 3 и 10° соответственно. Такое поведение максимумов на кривой РТЛ качественно согласуется с ожидаемым поведением релаксационных переходов при указанной обработке.

Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
3 I 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Pechhold, S. Blasenbrey, S. Woernar, Kolloid-Z., 189, 14, 1963.
2. K. H. Illers, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 622, 1967.
3. A. Peterlin, F. Krasovc, E. Pirkmajer, I. Levstek, Makromolek. Chem., 37, 231, 1961.
4. A. Keller, D. J. Priest, J. Polymer Sci., B8, 13, 1970.
5. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьяннов. Ж. физ. химии, 29, 1486, 1955.

\* Температуру  $\delta$ -максимума в дублете определяли по положению первой компоненты.