

Нами замечено, что привитой сополимер стабилизирует не только капли раствора каучука в непрерывной фазе, представляющей собой раствор ПС в стироле, но и окклюзий первого и второго рода [4] внутри капель каучуковой фазы. Состав окклюзий совпадает с составом непрерывной фазы.

Для проверки этого явления был приготовлен УПС сополимеризацией 6 %-ного раствора полибутиданового каучука в стироле при перемешивании до 18–24 %-ной конверсии стирола с последующей дополнительной полимеризацией фортополимера в массе без перемешивания. При этих условиях в момент формирования морфологии УПС (инверсии фаз) в системе присутствует привитой сополимер.

Во втором случае дополнительные сополимеризовали аналогичный по концентрации каучука и ПС фортополимер, полученный смешением 6 и 10 %-ных стирольных растворов каучука соответственно с 30 и 50 %-ными растворами ПС в стироле. Это исключало возможность присутствия в системе привитого сополимера в момент инверсии фаз.

Размер и структуру каучуковых частиц в УПС определяли с помощью электронного микроскопа. В первом случае (рисунок, а) УПС содержит каучуковые частицы практически одинаковые по размерам и с большим количеством полистирольных окклюзий, во втором случае (рисунок, б) — каучуковые частицы более крупные с небольшим количеством окклюзионного ПС (см. вклейку к стр. 123).

Это может быть объяснено тем, что привитой сополимер концентрируется не только на поверхности раздела капель каучуковой и непрерывной фаз, но и на поверхности капель окклюдированной полистирольной фазы, стабилизирует их, т. е. препятствует их выходу в полистирольную матрицу при дальнейшей полимеризации.

Таким образом, открывается возможность регулирования объема каучуковой фазы (ПС — каучук), т. е. улучшения физико-механических свойств УПС, путем изменения времени появления привитого сополимера и его количества в ходе сополимеризации стирола с каучуком.

Донецкий государственный
университет

Поступила в редакцию
22 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. B. W. Bender, J. Appl. Polymer Sci., 9, 288, 1965.
2. G. Cigna, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1781, 1970.
3. E. R. Wagner, L. M. Robeson, Rubber Chem. and Technol., 43, 1129, 1970.
4. G. E. Molau, J. Polymer Sci., A3, 1267, 4235, 1965.

УДК 541.64:535.37

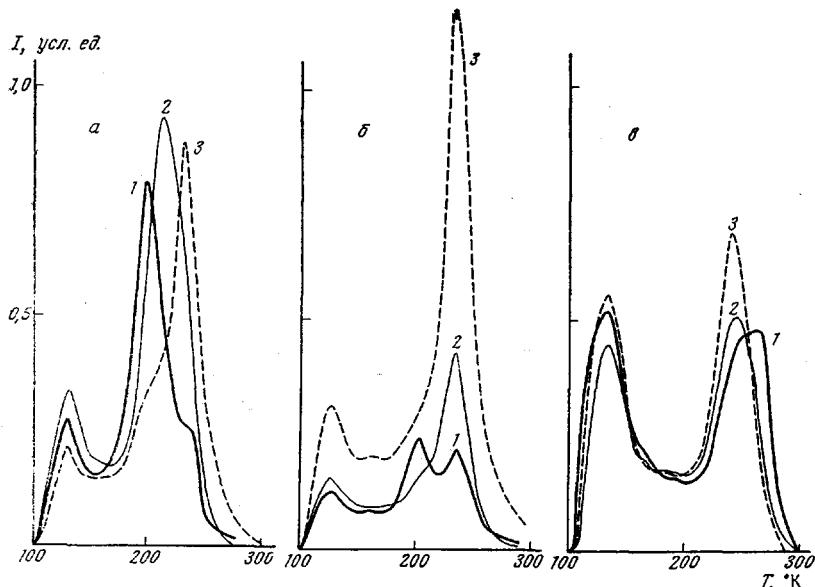
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦА НА КРИВУЮ РАДИОТЕРМОЛЮМИНESCЕНЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

**Г. И. Мухамедов, В. А. Аулов, Ю. А. Зубов,
Н. А. Словохотова, Н. Ф. Бакеев**

Ранее [1–3] было показано, что молекулярная подвижность играет определяющую роль в процессах, приводящих к термолюминесценции облученных полимеров. Учитывая релаксационный характер молекулярной подвижности в полимерах с широким спектром времен релаксации, естественно ожидать сильного влияния предыстории образца на кривую радиотермолюминесценции (РТЛ) полимера. В настоящем сообщении представлены результаты исследования влияния условий приготовления образца на кривую РТЛ полиэтилена (ПЭ).

Исследовали образцы линейного ПЭ (0,5 групп CH_3 на 10^3 атомов углерода) $M=220\,000$ и плотностью $0,956 \text{ г/см}^3$. Образцы А, Б, В – пленки полимера толщиной $200\text{--}250 \mu\text{м}$, полученные из расплава в пресс-форме. Толщину пленки задавали прокладками. Полимер отделяли от металлических поверхностей пресс-формы пленками целлофана толщиной $30 \mu\text{м}$. Давление при формировании пленки А подавали при достижении расплавом температуры 170° и не снимали при выдерживании расплава при этой температуре ($0,5$ часа) и при его охлаждении до комнатной температуры (за ~ 2 часа); при формировании образца Б давление подавали только на несколько секунд при 170° , образцы В – пленки ПЭ выдерживали при 170° в вакууме и резко охлаждали в жидком азоте. После приготовления все пленки хранили при комнатной температуре на воздухе и через определенные промежутки времени из них вырезали образцы для исследования РТЛ. Перед облучением все образцы вакуумировали в течение 15 ми. при комнатной температуре и давлении $5 \cdot 10^{-3} \text{ тор}$.

Из рисунка, *а* видно, что на кривой РТЛ свежеприготовленного образца А наблюдается интенсивный максимум при 200°К и плечо при $\sim 235\text{--}240^\circ\text{К}$. После 20 час. выдерживания при комнатной температуре интенсивный максимум оказывается при 234°К , а при 200°К остается только плечо. При меньших временах выдержки наблюдается один максимум в интервале $200\text{--}234^\circ\text{К}$, однако его полуширина значительно больше, чем у свежеприготвленного и длительно выдержанного образцов. Наличие



Кривые РТЛ образцов А (*а*), Б (*б*) и В (*в*), выдержанных при комнатной температуре на воздухе в течение 30 мин. (1), 2 (2) и 20 час. (3).
Доза облучения $0,1 \text{ Мрад}$, скорость разогрева – 15 град/мин

двух максимумов в начальном и конечном состояниях и увеличение полуширины общего максимума в промежуточном случае позволяет считать, что смещение общего максимума к высоким температурам обусловлено перераспределением интенсивностей максимумов при 200 и 234°К без изменения их положения.

Форма кривой РТЛ закаленных образцов В (рисунок, *в*) также меняется в процессе хранения. Видно, что для исходного образца кривая РТЛ имеет два максимума: при ~ 242 и $\sim 265^\circ\text{К}$. Выдерживание образцов при комнатной температуре приводит к образованию одного широкого максимума, который с течением времени смещается к низким температурам. Одновременно уменьшается его полуширина. Изменения общего максимума в этом случае обусловлены, по-видимому, смещением одного более высокотемпературного максимума в сторону низких температур без изменения положения второго.

Кривые РТЛ образцов Б сразу после приготовления также имеют два максимума (рисунок, б). Их положение не меняется с течением времени выдержки при комнатной температуре. В этом случае растет интенсивность максимума при 235° К и падает интенсивность при 200° К.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что предыстория образца, действительно, существенным образом оказывается на форме кривой РТЛ ПЭ — может меняться как положение, так и интенсивность отдельных максимумов. Ранее [4] изменение свойств полимера при комнатной температуре наблюдали только для полипропилена, в том числе и изменение положения температуры стеклования [5].

Кроме того, совокупность экспериментальных данных показывает, что в интервале 200–300° К в линейном ПЭ могут наблюдаться три релаксационных перехода, которым соответствуют максимумы на кривой РТЛ при 200, 235 и 265° К. Зарегистрировать релаксационные переходы для линейного ПЭ в этом интервале температур другими методами не удается [6], однако многие косвенные данные [7–9] свидетельствуют о наличии релаксационного перехода вблизи 200° К, который связывают с температурой стеклования этого полимера. Максимумы на кривой механических потерь при более высокой температуре появляются только при введении в цепь ПЭ разветвлений [10], в то время как кривая РТЛ линейного ПЭ, полученного из расплава, всегда имеет максимум при 230–240° К. Таким образом, наши результаты подтверждают предположение [9] о наличии нескольких релаксационных переходов в интервале стеклования частично-кристаллических полимеров.

Наконец, смещение максимумов РТЛ образцов А и В к одному положению свидетельствует, на наш взгляд, о том, что аморфные области в ПЭ имеют равновесное состояние. Ему соответствует кривая РТЛ с интенсивным максимумом при 235° К, слабым максимумом при 200° К и еще более слабым при 265° К. Образцы, полученные с нарушением этого состояния, достигают его при комнатной температуре за десятки часов. Как и в случае полипропилена [4], именно наличие неравновесного состояния аморфных областей является причиной наблюдавшихся изменений кривой РТЛ линейного ПЭ. Вклад процессов вторичной кристаллизации при комнатной температуре [5] в эти изменения, по-видимому, мал, так как плотность образцов в пределах точности эксперимента ($\pm 0,001 \text{ г}/\text{см}^3$) не меняется за время эксперимента.

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

Поступила в редакцию
28 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
2. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Высокомолек. соед., 4, 922, 1962.
3. В. В. Аулов, Ф. Ф. Сухов. Химия высоких энергий, 7, 412, 1973.
4. S. Karpur, C. E. Rogers, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 10, 2107, 1972.
5. Y. Wada, Y. Hotta, R. Suzuki, J. Polymer Sci., C23, 583, 1968.
6. J. A. Sauer, G. C. Richardson, D. R. Morrow, J. Macromolec. Sci., C9, 149, 1973.
7. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
8. K. H. Illers, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 622, 1967.
9. R. F. Boyer, Macromolecules, 6, 288, 1973.
10. A. H. Willbourn, Trans. Faraday Soc., 54, 717, 1958.