

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20, нанося пленки соединений на пластинки из КВг. Электронные спектры снимали на спектрофотометре (модель 402) в кюветках ($d=1$ см).

Облученность оценивали по формуле

$$E = \frac{C_r(R_r + R_T)h}{\varepsilon_T S_T}$$

где C_r — чувствительность гальванометра; R_r — сопротивление гальванометра; R_T — сопротивление термоэлемента; ε_T — чувствительность термоэлемента; S_T — площадь приемного окна термоэлемента; h — отклонение стрелки гальванометра (в делениях шкалы).

В работе использован термоэлемент с внутренним сопротивлением $R=134,60$ ом; чувствительность $\varepsilon=0,44$ в/ст, температура $20 \pm 0,5^\circ$, гальванометр М-237/3 на $5 \cdot 10^{-1}$ а/делений.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
14 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kato, M. Hasegawa, J. Polymer Sci., B8, 263, 1970.
2. M. Kato, T. Ichijo, K. Ishii, M. Hasegawa, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2109, 1971.
3. M. Kato, Polymer Letters, B7, 605, 1969.
4. Ю. Э. Кириш, К. С. Ляликов, К. К. Колниш, Ж. физ. химии, 39, 1886, 1965.
5. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, «Мир», 1967.

УДК 541.64 : 535.37

ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНОЙ ФАЗЫ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова,
Н. Ф. Бакеев*

В последнее время появились данные о том, что аморфные области в частично кристаллических полимерах неоднородны. Так, для корректного объяснения данных ЯМР авторы [1, 2] вынуждены предположить существование аморфных областей различной степени упорядоченности. Последняя должна сказаться на характере размораживания молекулярной подвижности в соответствующих областях. Кроме того, известно, что кривая радиотермолюминесценции (РТЛ) полимера (зависимость интенсивности свечения облученного при низкой температуре полимера от температуры) очень чувствительна к изменению характера молекулярной подвижности.

Цель данной работы — выяснение различий в молекулярном движении полимера, обусловленных гетерогенностью неупорядоченных областей. Исследована РТЛ пленок полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), содержащих иод. Известно [3], что иод проникает только в аморфные области полимера.

Использовали промышленную нестабилизированную пленку ПЭНП толщиной 100 мкм и плотностью $0,912$ г/см³ (кристалличность 40%). Сорбцию иода проводили в закрытом бюксе на воздухе. Пленку полимера помещали над кристаллами иода и выдерживали определенное время при комнатной температуре, после чего резко охлаждали пленку в жидком азоте. Облучение проводили в жидком азоте на γ -источнике Co^{60} до дозы в 1 Мрад (мощность дозы 4 Мрад/час). Скорость разогрева облученных образцов составляла 25 град/мин.

Основной результат, полученный в настоящей работе, состоит в том, что введение иода в полимер приводит к изменению формы всей кривой РТЛ, включая низкотемпературные максимумы (рис. 1). Если учесть, что сорбированный иод может находиться только в аморфных, неупорядоченных областях полимера [3], то из приведенных данных следует, что вся кривая РТЛ обусловлена процессами, протекающими в аморфных областях (к ним относятся также поверхности кристаллитов) и, возможно, в дефектах внутри кристаллитов, к которым есть доступ из аморфных областей.

Кроме того, из рис. 1 видно, что эти изменения происходят с разной скоростью в различных температурных интервалах кривой РТЛ. Так, высокотемпературный максимум на кривой РТЛ (β -максимум) практически отсутствует уже через 1,5 мин.

выдерживания пленок в парах иода. Одновременно с исчезновением β -максимума (и с такой же скоростью) на кривой появляется интенсивный максимум при 200°K . Наибольшей величины он достигает при тех временах сорбции, когда β -максимум практически исчезает (рис. 2). Скорость убывания низкотемпературных максимумов (при 125 и 150°K соответственно) намного меньше. Их можно еще наблюдать после 1 часа выдерживания пленок полимера в парах иода. Заметим, что после исчезновения β -максимума интенсивность I вновь появившегося также уменьшается, причем скорость убывания приблизительно такая же, как и для низкотемпературных максимумов (рис. 2).

Быстрое убывание β -максимума и столь же быстрое появление максимума при 200°K можно объяснить резким увеличением скорости диффузии молекул иода в интервале релаксационного перехода при 200°K . Этот переход не удается наблюдать методом механических потерь, однако многочисленные косвенные данные [4] свидетельствуют о том, что такой переход в ПЭ существует. Более того, его связывают с температурой стеклования аморфной части ПЭ [4, 5]. Максимум на кривой механических потерь в этом интервале температур появляется при введении в ПЭ различных добавок [6], увеличивающих молекулярную подвижность в аморфных областях полимера. Кроме увеличения интенсивности молекулярной подвижности, иод может участвовать в процессах переноса заряда, что непосредственно следует из данных по электропроводности — введение иода в ПЭ увеличивает электропроводность на четыре порядка [7, 8].

Таким образом, молекулы иода, по-видимому, способствуют гибели при 200°K тех зарядов в облученном ПЭ, которые в чистом полимере рекомбинируют в β -максимуме. Такое предположение подтверждается антибатной зависимостью интенсивности максимумов при 200 и 245°K от времени сорбции (рис. 2). Аналогично ведет себя кривая РТЛ при введении кисло-

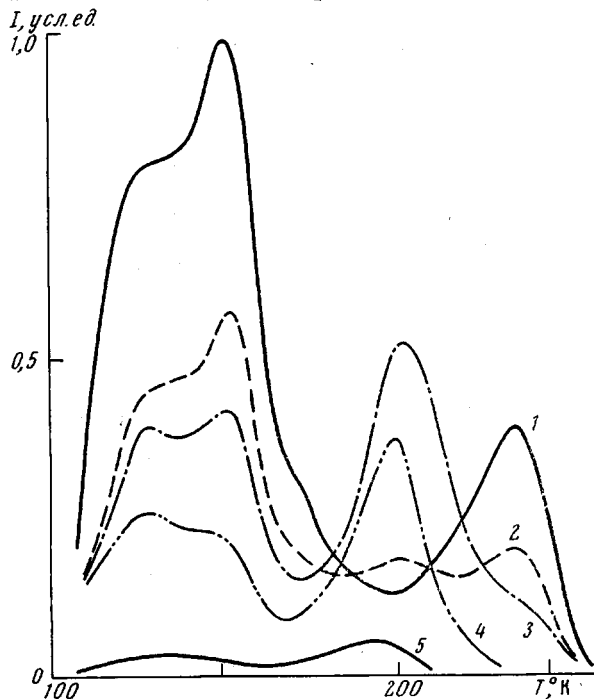


Рис. 1. Кривые РТЛ исходной пленки ПЭНП (1) и пленок, выдержанных в парах иода в течение 5 (2), 80 (3), 300 (4) и 3600 сек. (5). Доза облучения 1 Mrad , скорость разогрева 25 град/мин

рода в ПЭ [9] — β -максимум при этом исчезает, а новый максимум на кривой РТЛ появляется. Последний расположен в том интервале температур, где резко увеличивается скорость диффузии молекул кислорода (γ -переход).

Более медленное убывание интенсивности низкотемпературных максимумов, а также максимума при 200°K обусловлено, по-видимому, образованием тушителя люминесценции. Это может быть комплекс I_3 ($I_2 \rightarrow 2 I_1$,

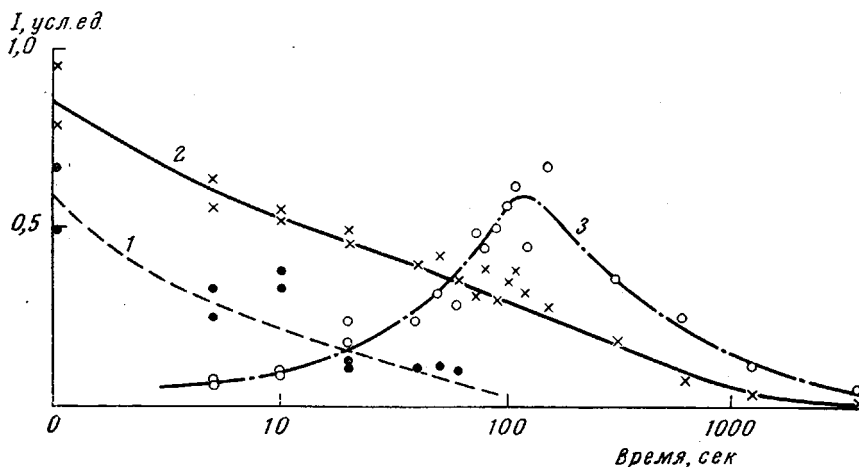


Рис. 2. Зависимость интенсивности максимумов на кривой РТЛ ПЭНП от времени выдерживания пленок в парах иода: 1 — β -максимум, 2 — γ -максимум и 3 — максимум при 200°K .

$I_2 + I_1 \rightarrow I_3$), который является эффективным тушителем люминесценции [10]. Обычно [10] такой комплекс образуется при высоких температурах, однако в поле излучения он может, по-видимому, появиться и при низких температурах, если концентрация I_2 в образце достаточна для этого.

Вслед за Кирюшкиным и Громовым [11] мы использовали формулу Бэррера [12] для определения коэффициента диффузии по убыванию β -максимума при двухсторонней сорбции иода в пленку полимера. Полученное значение коэффициента оказалось равным $4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$. Определение коэффициента диффузии по убыванию низкотемпературных максимумов не имеет смысла, так как их интенсивность зависит от концентрации I_3 . Кроме того, был определен коэффициент диффузии в ориентированную пленку ПЭ (пятикратная вытяжка при комнатной температуре). Как и следовало ожидать [13], коэффициент диффузии оказался значительно меньшим ($2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$).

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что, во-первых, форма кривой РТЛ определяется, в первую очередь, наличием и состоянием аморфных областей в частично кристаллическом полимере, что необходимо учитывать при исследовании молекулярной подвижности таких полимеров. Во-вторых, при введении иода в ПЭ проявляется релаксационный переход вблизи 200°K . Многие авторы, исходя из косвенных данных, относят этот переход к температуре стеклования аморфных областей ПЭ. Наконец, можно предположить, что дискретные релаксационные переходы соответствуют различным частям аморфной фазы ПЭ, которые отличаются друг от друга характером размораживания молекулярной подвижности при нагревании полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. K. Bergman, K. Nawotki, Kolloid-Z., 219, 132, 1967.
2. B. Schneider, H. Pivcová, D. Dockčilová, Macromolecules, 5, 120, 1972.
3. B. A. Марузин, А. И. Слущер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 7, 441, 1965.
4. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
5. R. F. Boyer, Macromolecules, 6, 288, 1973.
6. K. H. Illers, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 622, 1967.
7. D. W. Swan, J. Appl. Phys., 38, 5051, 1967.
8. T. J. Lewis, D. M. Taylor, J. Phys. D. Appl. Phys., 5, 1664, 1972.
9. В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.
10. A. N. Schweid, J. I. Steinfeld, J. Chem. Phys., 58, 844, 1973.
11. С. Г. Кирюшкин, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., А14, 1715, 1972.
12. P. Баррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.
13. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C9, 61, 1965.

УДК 541.64 : 539.2

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОФИБРИЛЛ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНА

*А. М. Бузнецова, А. М. Мухаммадиева, В. Н. Нарзуллаев
С. Н. Низамидинов, А. И. Слущер, А. А. Ястребинский*

Исследование фибриллярного строения хлопковых волокон имеет важное значение как для детализации представлений о структуре хлопка, так и для совершенствования технологии переработки и эксплуатационных режимов изделий из хлопка. В работах [1—6], где изучалась структура хлопковых волокон, установлено, что фибриллы вторичной стенки волокна состоят из микрофибрилл поперечником в сотни ангстрем. Эти данные получены методом электронной микроскопии, когда хлопковое волокно подвергалось глубокому препарированию. Естественно, представляет интерес зарегистрировать наличие микрофибрилл таким структурно-чувствительным методом, каким является рентгеновская дифракция при малых углах [7]. Поперечная гетерогенность волокна, создаваемая совокупностью прилегающих друг к другу фибрилл, должна была бы проявляться в наличии экваториальных малоугловых рефлексов. При изучении исходных хлопковых волокон подобные рефлекссы до сих пор не наблюдались, что вызывало недоумение у авторов, проводивших структурные исследования хлопка [8].

Наиболее естественной причиной отсутствия экваториальных малоугловых рефлекссов можно было предположить малый электронный контраст между микрофибриллами и разделяющими их прослойками. Если это справедливо, то, увеличивая этот контраст, можно было бы добиться возникновения рефлекссов и проявления микрофибрилл в рентгенодифракционной картине.

В данной работе сделана попытка увеличить электронный контраст набухания хлопковых волокон в растворе NaOH.

Использовали тонковолокнистый хлопок сорта 5595-B. Образец для рентгеновских исследований представлял собой пучок параллельно уложенных волокон весом ~60 мг. Набухание хлопковых волокон проводили выдерживанием его в течение 12 час. в 5%-ном водном растворе NaOH при 25°. Малоугловые рентгеновские измерения проводили в стандартной камере КРМ-1. При измерениях использовали излучение CuK_α . Образцы устанавливали параллельно щели, так что измеряли угловое распределение рассеянного излучения в направлении, перпендикулярном оси волокна (т. е. в экваториальном направлении).

Если сравнивать результаты измерения интенсивности дифракции просто на двух образцах: исходном (не набухшем) и сорбировавшем неко-