

**О ПРИЧИНЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ
КРИВОЙ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
СВЕЖЕПРИГОТОВЛЕННОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИЭТИЛЕНА**

В. А. Аулов, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев

В последнее время для исследования релаксационных переходов в полимерах все более широкое применение находит метод радиотермолюминесценции (РТЛ). Однако форма кривой РТЛ очень чувствительна к изменению условий приготовления [1], наличию примесей [2] и ряду других факторов. Особенно это касается интенсивности РТЛ, но в ряде случаев меняется и положение максимумов вплоть до появления новых. Так, ранее [1] было показано, что форма кривой РТЛ пленки ПЭ меняется в зависимости от времени выдерживания при комнатной температуре после изготовления. На кривой РТЛ свежеприготовленной пленки толщиной 250 мкм высокотемпературный максимум расположен приблизительно при 200° К, а при 240° К наблюдается только небольшое плечо. Через 20 час. хранения при комнатной температуре интенсивный максимум оказывается при 235° К, а в интервале 200–210° К остается только слабое плечо. При дальнейшем выдерживании форма кривой РТЛ практически не меняется. Поскольку высокотемпературный максимум на кривой РТЛ связывают с β -релаксационным переходом в ПЭ [3–5], представляло интерес выяснить причину этих изменений.

Исследовали ПЭ марки «Марлекс-5005». Пленки готовили прессованием при 180°. Толщину задавали прокладками. Пленку полимера отделяли от прессформы пленками целлофана толщиной 30 мкм. Давление подавали через 10 мин. после нагрева прессформы. Через 30 мин. нагрев выключали, и прессформу вместе с пленкой охлаждали до 50° (приблизительно за 2 часа), после чего давление снимали, образец вынимали из прессформы и помещали в жидкий азот. Непосредственно перед приготовлением образцов пленку разогревали до комнатной температуры. Этот момент принимали за нуль отсчета времени выдерживания. Образцы перед облучением вакуумировали ($5 \cdot 10^{-3}$ тор) и охлаждали в вакууме до температуры жидкого азота. Облучение (Co^{60} , мощность дозы 0,67 Мрад/час и доза 0,1 Мрад) образцов проводили непосредственно в жидким азоте. Скорость разогрева 12–15 град/мин.

Оказалось, что образцы, вырезанные из поверхности свежеприготовленной пленки и из середины, имеют различные кривые РТЛ. Первые имеют максимум при 225–230° К, а вторые — при 205–215° К. Максимум на кривой РТЛ среза по всей толщине пленки занимает промежуточное положение. После длительного выдерживания при комнатной температуре поверхностные слои и середина пленки имеют одинаковые кривые РТЛ, совпадающие с кривой РТЛ среза по всей толщине (β -максимум расположен при 235° К). Для объяснения этих результатов можно предположить, что в процессе приготовления пленки аморфные области оказываются в неравновесном состоянии [1], причем эти состояния различны для поверхностных слоев и середины пленки. Равновесные же состояния одинаковы. Однако возможно и другое объяснение. В процессе приготовления пленки в ней образуются и задерживаются газообразные продукты, которые приводят к появлению нового максимума при 200° К (именно к появлению, а не смешению, так как мы всегда наблюдаем два максимума, один из которых в процессе хранения уменьшается, а второй растет). Удаление газа из пленки приводит к исчезновению низкотемпературной компоненты β -максимума и появлению высокотемпературной.

Для выбора между этими двумя предположениями были исследованы пленки различной толщины. Оказалось, что уже через 5 мин. после приготовления пленки толщиной в 20 мкм β -максимум расположен при 234° К и в дальнейшем мало меняется (рис. 1). Форма максимума, характеризуемая

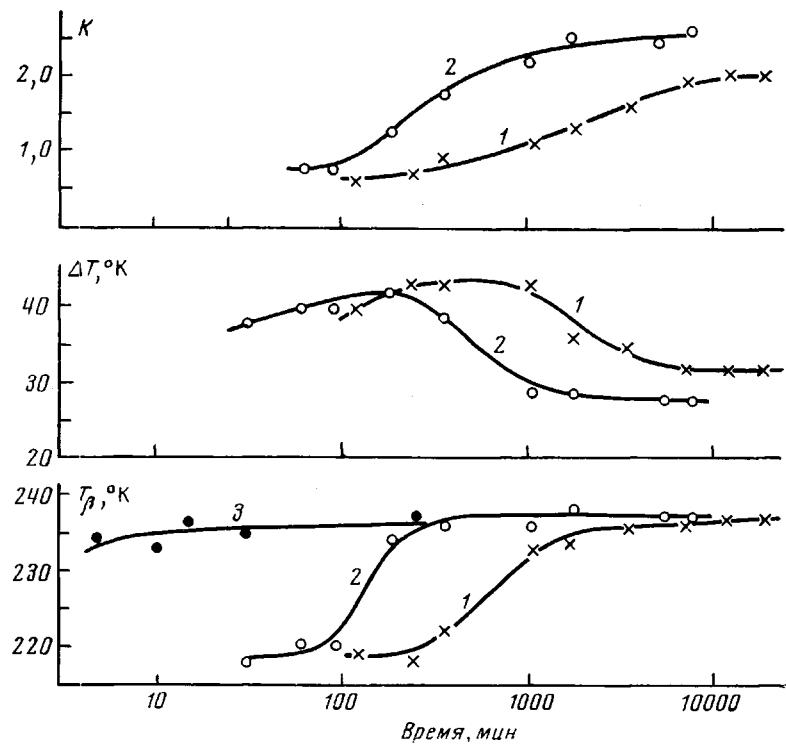


Рис. 1. Зависимость коэффициента формы K , полуширины ΔT и положения T_β β -максимума на кривой РТЛ свежеприготовленной пленки ПЭ толщиной 500 (1), 165 (2) и 20 $\mu\text{м}$ (3) от времени хранения при комнатной температуре

отношением $K = I_{237}/I_{220}$, где I_{237} и I_{220} — интенсивности РТЛ при 237 и 220° К соответственно, также мало меняется. Таким образом, для пленки в 20 $\mu\text{м}$ все изменения происходят за время меньше 5 мин. Для пленок в 165 и 500 $\mu\text{м}$ удается проследить за всеми стадиями изменения формы максимума РТЛ. Для малых времен выдержки очень интенсивна низкотемпературная компонента β -максимума (малые значения K), а высокотемпературная наблюдается только в виде плеча. По мере выдержки интенсивность первой компоненты уменьшается (K растет), а второй — увеличивается. Изменения практически прекращаются через несколько часов для пленки толщиной 165 $\mu\text{м}$ и несколько десятков часов для пленки толщиной 500 $\mu\text{м}$. Изменение видимого положения β -максимума четко показывает, что он состоит из двух компонент (приблизительно при 220 и 237° К), а все изменения формы обусловлены перераспределением интенсивности между ними. Об этом же свидетельствует и изменение полуширины — сначала она увеличивается, достигает наибольшего значения, и затем уменьшается до постоянной величины. Хорошо видна зависимость от толщины — положение переходного участка на кривых (максимума зависимости полуширины от времени) различается во времени приблизительно как квадрат толщины, что характерно для диффузационного процесса. Полученные результаты можно объяснить только на основании второго предположения.

Чтобы окончательно исключить влияние условий приготовления пленок, были исследованы срезы различной толщины с одной и той же пленки толщиной 1 мм . Срезы толщиной 50, 150 и 500 $\mu\text{м}$ были сделаны на микротоме по всей толщине пленки. Видно (рис. 2), что на кривой РТЛ тонкого среза высокотемпературный максимум через 2 часа выдерживания оказывается при 241° К, низкотемпературная компонента отсутствует. Для

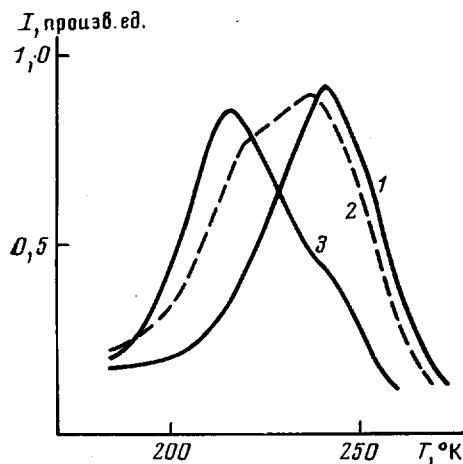


Рис. 2

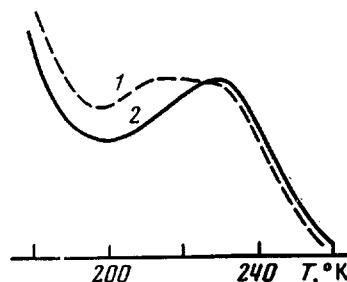


Рис. 3

Рис. 2. Кривые РТЛ срезов со свежеприготовленной пленки толщиной 1 мкм после 2 час. выдержки при комнатной температуре в вакууме; толщина срезов 50 (1), 150 (2) и 500 мкм (3)

Рис. 3. Кривые РТЛ «старых» пленок ПЭ, выдержаных 4 часа при комнатной температуре на воздухе в тесном контакте со свежеприготовленными (1) и со «старыми» пленками (2). Доза облучения 1 Mrad

Рис. 4. Температурные зависимости сублимации газов, собранных при 100° в вакуумированной ампуле из свежеприготовленной пленки ПЭ (1), пленки ПЭ, выдержанной 3 суток при комнатной температуре после изготовления (2) и из пленки целлофана (3)

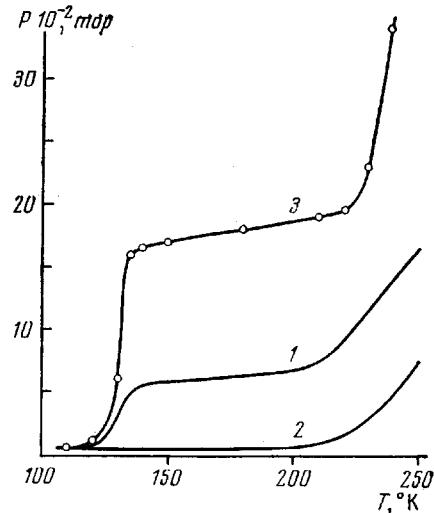


Рис. 4

среза в 500 мкм наблюдается обратная картина — доминирует максимум при 216° К. Наконец, образец толщиной в 150 мкм имеет обе компоненты β -максимума приблизительно одинаковой интенсивности. К этому еще следует добавить, что положение β -максимума совпадает для кривых РТЛ срезов после их длительного хранения.

Наиболее ярким свидетельством справедливости второго предположения являются результаты, представленные на рис. 3. Пленка полимера, длительное время хранившаяся при комнатной температуре, была выдержана 4 часа при комнатной температуре в тесном контакте с двух сторон со свежеприготовленной пленкой. В результате на кривой РТЛ появляется дополнительный максимум приблизительно при 220° К (кривая 1, рис. 3). Тесный контакт между собой «старых» пленок не меняет кривой РТЛ.

Таким образом, в свежеприготовленной пленке полимера содержится какой-то газ, который выходит из нее при комнатной температуре. Этот газ попадает в пленку во время приготовления. Представляло интерес прямое обнаружение этого газа. С этой целью из свежеприготовленной пленки и пленки, выдержанной при комнатной температуре в течение 3 суток, был собран газ, выделившийся при прогреве пленок при 100° в вакуумированной ампуле. Затем конденсирующаяся часть была выморожена жид-

ким азотом, а оставшаяся удалена вакуумированием. После этого конденсат размораживали со скоростью 10–15 град/мин и регистрировали повышение давления в ампуле в зависимости от температуры (кривую температурной зависимости сублимации). Полученные результаты приведены на рис. 4 (кривые 1 и 2). Видно, что на кривой газа, полученного из свежеприготовленной пленки, имеется дополнительная ступенька приблизительно при 120° К, что свидетельствует о наличии дополнительной компоненты газа, которой нет в газообразном продукте, полученном из пленки, выдержанной 70 час. при комнатной температуре (кривая 2).

Источником этого газа может быть сам ПЭ или предметы, соприкасающиеся с ним при изготовлении пленки. Для выяснения этого вопроса были исследованы температурные зависимости сублимации газа, собранного из гранул ПЭ, из которых готовили пленки, а также из целлофана, который использовали для отделения полимера от металлических частей прессформы. Газ из гранул собирали при 170° С. Оказалось, что в обоих случаях на температурной зависимости сублимации собранного газа появляется дополнительная ступенька приблизительно при 120° К. Однако общее количество газа из ПЭ не идет ни в какое сравнение с количеством газа, выделившегося из целлофана, несмотря на то что масса ПЭ была взята в 10 раз большая, чем масса целлофана. Полученная кривая для газа из целлофана приведена на рис. 4 (кривая 3).

Наконец, для окончательного определения причины наблюдаемых изменений кривых РТЛ были приготовлены пленки ПЭ без прокладок из целлофана. Оказалось, что тефлоновые прокладки, а также алюминиевая фольга, прогретая в атмосфере при 300–360° в течение часа, позволяют подготовить пленки ПЭ с неизменяющимися кривыми РТЛ при хранении.

Полученные результаты позволяют заключить, что основной причиной исчезновения β -максимума и появления дополнительного максимума при 200–220° К является газ, выделившийся из целлофановых прокладок при изготовлении пленки полимера. Обращает на себя внимание аналогия в поведении кривых РТЛ при введении различных газов в полимер. Так, подобно рассматриваемому случаю введение кислорода [6] и иода [2] тоже приводит к исчезновению β -максимума (для кислорода при малых дозах) и появлению дополнительного максимума в интервалах релаксационных переходов, расположенных при более низких температурах. Для кислорода это γ -переход, а иод, как и газ из целлофана, приводит к появлению максимума в интервале так называемой нижней температуры стеклования в ПЭ [7]. Максимум в этом интервале температур появляется также при вытяжке полимера, пластической деформации кристаллитов, а также на кривой РТЛ таблетки кристаллитов с выпрямленными цепями [8]. Многие косвенные данные [9] также показывают, что стеклование в ПЭ соответствует приблизительно температуре 200° К.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность В. Г. Никольскому за полезные замечания при обсуждении результатов настоящей работы.

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

Поступила в редакцию:
18 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Мухамедов, В. А. Аулов, Н. А. Словохотова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., Б17, 130, 1975.
2. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., Б17, 198, 1975.
3. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 147, 1406, 1962.
4. В. Г. Никольский, Н. А. Миронов, Заводск. лаб., 39, 1272, 1973.
5. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Химия высоких энергий, 7, 412, 1973.

6. В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.
7. R. F. Boyer, Macromolecules, 6, 288, 1973.
8. В. А. Аулов, Ю. А. Зубов, Г. И. Мухамедов, Н. Ф. Бакеев, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, Докл. АН СССР, 222, 136, 1975.
9. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.

УДК 541.64:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Л. Н. Кураева, А. Л. Гольденберг, Г. В. Сайдов,
В. М. Золотарев

Пленки ПТФЭ широко используются в радио- и электротехнике. Их высокие электрофизические свойства в значительной степени зависят от структуры и чистоты поверхности. Технология синтеза ПТФЭ и способы получения пленок позволяют предположить наличие посторонних органических соединений (примесей), а также изменение структуры поверхности, в частности ориентации макромолекул. Сочетание методов спектроскопии пропускания и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) позволяет успешно решать рассматриваемые вопросы [1, 2]. Исследование ПТФЭ в области частот основных колебаний по спектру пропускания связано с большими сложностями, так как требуются пленки толщиной порядка 1 мкм. Метод МНПВО позволяет избежать этих трудностей.

В данной работе исследованы промышленные пленки ПТФЭ толщиной 40—50 мкм. Спектры регистрировали на спектрофотометре Хитачи «EPI-G-3» с приставкой МНПВО-3 [3], элемент из KRS-5, число отражений $N=1, 3, 25$; $\theta=45^\circ$, поляризатор из AgCl. Исследование поверхности проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$ тор). Для улучшения контакта между пленками и элементом применяли вазелиновое масло ($n=1,4$) и особые высокопреломляющие иммерсионные жидкости ($n=2,1$) [4].

Полученные спектры МНПВО приведены на рисунке, в в сопоставлении с известными [5, 6] спектрами пропускания ПТФЭ (рисунок, а, б). В спектре промышленной пленки ПТФЭ наблюдается дихроизм полос, величина которого в области $1400 - 400 \text{ см}^{-1}$ качественно находится в соответствии с результатами, полученными из спектров пропускания [5] и отражения [7] (таблица). Полуколичественные характеристики, т. е. относительные интенсивности и полуширины соответствующих полос в интервалах $1200 - 1100$ и $600 - 500 \text{ см}^{-1}$ в спектрах МНПВО отличаются от пропускания. Следует отметить, что прямое сравнение результатов, полученных из спектров МНПВО и пропускания, не совсем корректно, так как спектральные характеристики полос в спектре МНПВО обусловливаются двумя оптическими постоянными: показателями преломления n и поглощения κ , в то время как в спектре пропускания — одной κ . В связи с этим методом Крамерса — Кронига [8] были определены оптические постоянные ПТФЭ* (рисунок, г). Из полученных данных (рисунок и таблица) следует, что полоса 1198 см^{-1} имеет слабый дихроизм, тогда как полоса 1150 см^{-1} обладает значительным дихроизмом. Дихроизм полосы 553 см^{-1} в спектре МНПВО близок к 100 %.

* Присутствие иммерсионного слоя, показатель преломления которого отличается от показателя преломления призмы, влияет на спектральные характеристики полос, поэтому найденные значения n и κ ПТФЭ включают некоторую погрешность за счет этого фактора.