

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1978

УДК 541.64:543.422.27:535.376

ВАКУУМИРОВАНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ В БЛИЗИ ИХ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ. ИЗМЕНЕНИЯ НА КРИВЫХ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И В СПЕКТРАХ ЭПР

Аулов В. А., Бакеев Н. Ф.

Показано, что вакуумирование некоторых полиолефинов при повышенных температурах (выше 50° С для ПЭ и при 160° С ПП) приводит к уменьшению интенсивности их радиотермолюминесценции (РТЛ) и центральной линии в спектрах ЭПР. Это явление предположительно объясняно удалением примесей, которые служат сами или создают условия для образования ловушек для стабилизации зарядов при низкотемпературном радиолизе. Хранение в вакууме после термообработки практически не меняет формы кривой РТЛ, в то время как контакт с воздухом при комнатной температуре приводит к восстановлению исходной кривой РТЛ.

Ранее [1] было замечено, что вакуумирование выше температуры плавления $T_{пл}$ ПЭ приводит к уменьшению в 2 раза интенсивности радиотермолюминесценции (РТЛ) и возбужденной фотoluminesценции. В дальнейшем [2] было показано, что изменения формы кривой РТЛ происходят при вакуумировании как выше, так и ниже $T_{пл}$. В работе излагаются результаты более подробного исследования этого явления.

Использовали ПЭ высокой плотности (ПЭВП) марки «Марлекс-5005» с $M=100\,000$ и плотностью 0,956 g/cm^3 ; линейный ПЭ с $M=200\,000$ и узким ММР, плотностью 0,945 g/cm^3 и содержанием метильных разветвлений <1 на 1000 атомов углерода, разветвленный ПЭ с плотностью 0,912 g/cm^3 и изотактический ПП фирмы «ICI». Более подробное исследование проведено для ПЭВП. Перед термообработкой в вакууме последний отжигали в атмосфере азота при 122° С в течение 2 час., затем образцы вакуумировали при комнатной температуре для удаления растворенного кислорода и помещали в термостат при заданной температуре. Ампулу с образцом соединяли с вакуумной установкой. Охлаждение термообработанного образца проводили, погружая ампулу в жидкий азот.

На рис. 1. показаны общие изменения кривых РТЛ ПЭВП и изотактического ПП при термообработке в вакууме (постоянное вакуумирование). Видно, что интенсивность свечения выше 200° К после вакуумирования уменьшается в десятки раз. Уменьшение интенсивности сопровождается смещением β -максимума в сторону высоких температур. Следует сказать, что эти изменения не зависят от скорости охлаждения после термообработки в пределах от одного до нескольких десятков градусов в минуту. Более того, выдерживание такого образца в вакуумированной ампуле в течение 1 недели при комнатной температуре практически не меняет интенсивности РТЛ (рис. 1, кривая 3). Выдерживание на воздухе приводит к восстановлению как интенсивности, так и положения максимума (рис. 1, кривая 4). Такие же результаты получены и для линейного ПЭ. В случае ПЭ низкой плотности (ПЭНП) эффект вакуумирования проявляется значительно слабее — интенсивность свечения уменьшается в 2–3 раза, а смещение высокотемпературного максимума составляет 5–10° К.

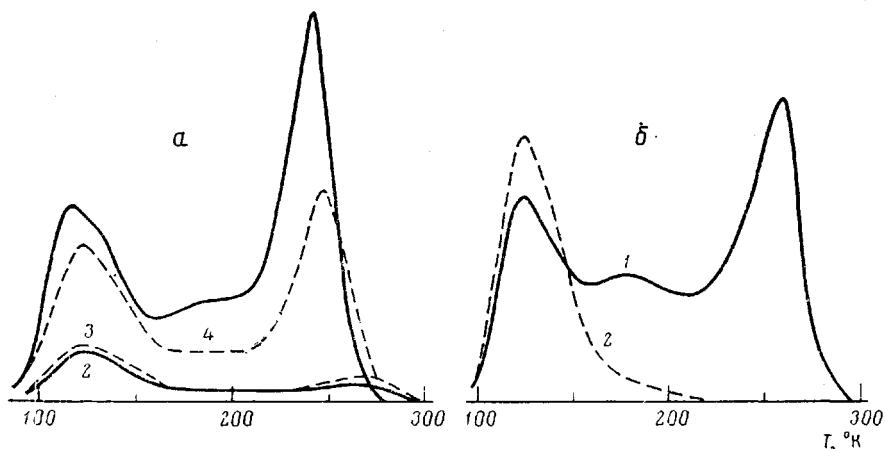


Рис. 1. Кривые РТЛ ПЭВП (а) и изотактического ПП (б):

1 — вакуумирование при комнатной температуре; 2 — вакуумирование при 122 (ПЭ) и 160° С (ПП); 3 — выдержка в вакууме в течение 150 час. при комнатной температуре после вакуумирования при 122° С; 4 — выдержка на воздухе при комнатной температуре в течение 150 час. после вакуумирования при 122° С (доза облучения 0,1 Mrad)

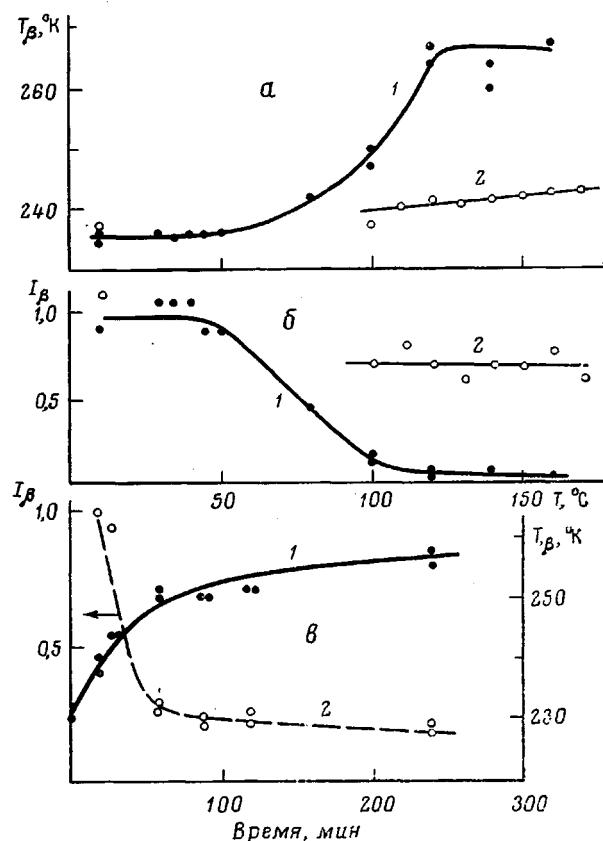


Рис. 2. Зависимость положения и интенсивности β -максимума на кривой РТЛ ПЭ от температуры термообработки (а, б) в вакууме (1) и в атмосфере азота (2), а также от времени вакуумирования при 122° С (в)

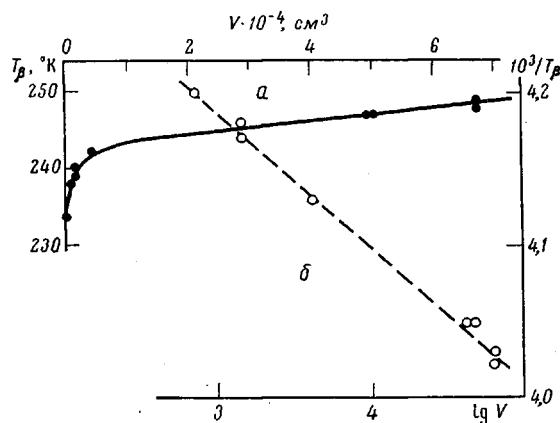


Рис. 3. *a* – Зависимость положения β -максимума на кривой РТЛ ПЭВП от объема ампулы V ($\text{см}^3/\text{см}^3$ образца); *б* – выполнимость соотношения (1); ампулы вакуумированы и отпаяны при комнатной температуре

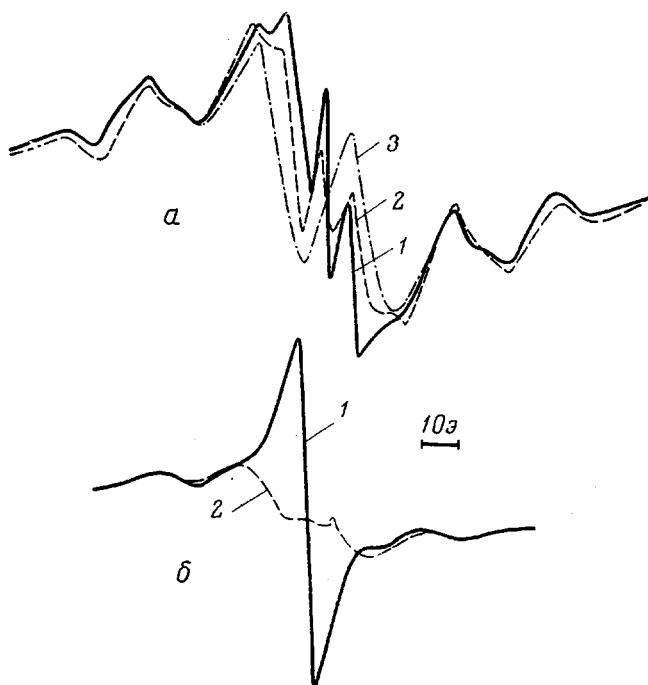


Рис. 4. Спектры ЭПР ПЭВП (*а*) и ПП (*б*) после облучения при 77°K до дозы $0,1 \text{ Mrad}$; 1 – вакуумирование при комнатной температуре; 2 – вакуумирование при 122°C в течение 2 час. (*а*) и при 160°C (*б*); 3 – образцы 1 и 2 после отбеливания лампой накаливания

На рис. 2, *a*, *б* показаны изменения интенсивности и положения β -максимума на кривой РТЛ ПЭВП в зависимости от температуры вакуумирования (продолжительность вакуумирования 2 часа). Видно, что до 50°C как положение, так и интенсивность не меняются. Выше этой температуры интенсивность резко падает, а температура максимума растет. Изменения, видимо, прекращаются вблизи температуры плавления: вакуумирование при 122°C имеет такой же эффект, как и при 150°C . На рис. 2, *в*

приведены соответствующие зависимости от времени при 122° С. Основные изменения как интенсивности, так и положения максимума заканчиваются через 1 час вакуумирования, хотя в дальнейшем и происходит некоторое изменение формы кривой.

На этом же рисунке приведены зависимости интенсивности и положения максимума РТЛ от температуры термообработки в атмосфере азота (кривые 2 на рис. 2 a , б). В этом случае как интенсивность, так и положение максимума меняются мало при изменении температуры термообработки от 20 до 200° С. Результат получается одинаковым при изменении скорости охлаждения в пределах от одного до нескольких сот градусов в минуту.

Интересные результаты получены при термообработке образцов ПЭ в ампулах, предварительно вакуумированных и отпаянных при комнатной температуре. Если объем ампулы превышает объем образца не более чем на два-три порядка и ампула полностью погружена в терmostat, то изменений на кривой РТЛ после термообработки при 122° С практически нет: ни интенсивность, ни положение максимума практически не меняются. Если один конец ампулы с образцом находится при 122° С, а второй — при комнатной температуре, то изменения на кривой РТЛ после термообработки такие же, как и при постоянном вакуумировании: интенсивность падает, а температура максимума растет.

Наконец, мы провели термообработку образцов ПЭВП в вакуумированных и отпаянных при комнатной температуре ампулах различного объема. Использовали образцы объемом 0,007 и 0,370 см³ и ампулы от 5 до 500 см³, так что объем ампулы V , приходящийся на 1 см³ образца, менялся от 700 до 67 000 см³. Как видно из рис. 3, a , положение высокотемпературного максимума «следит» за изменением объема ампулы: увеличение последнего приводит к смещению максимума в сторону высоких температур; интенсивность при этом незначительно снижается. Результат не зависит от того, меняется ли истинный объем ампулы или образца. Так, термообработка образцов объемом 0,007 и 0,370 см³ в ампулах с истинными объемами 10 и 500 см³ соответственно дает кривую РТЛ с максимумом при 239–240° К. Объем ампулы V , приходящийся на 1 см³ объема образца, в обоих случаях одинаковый (~1400 см³).

Мы также проверили влияние термообработки при постоянном вакуумировании на спектры ЭПР ПЭВП и ПП. Как видно из рис. 4, в спектрах обоих полимеров имеется центральная линия с расщеплением 25 (ПЭ) и 10 э (ПП), которая уменьшается в интенсивности после вакуумирования при высокой температуре. Действие вакуумирования на спектр ЭПР ПП оказалось сильнее, как и в случае кривой РТЛ (рис. 1). Следует также отметить, что спектры ЭПР исходного и вакуумированного при 122° С ПЭ практически совпадают после отбеливания видимым светом, т. е. термообработка в вакууме не оказывается на выходе стабилизованных радикалов. При отбеливании исчезает именно та линия в спектре ЭПР, которая уменьшается при термообработке в вакууме. Известно [3],

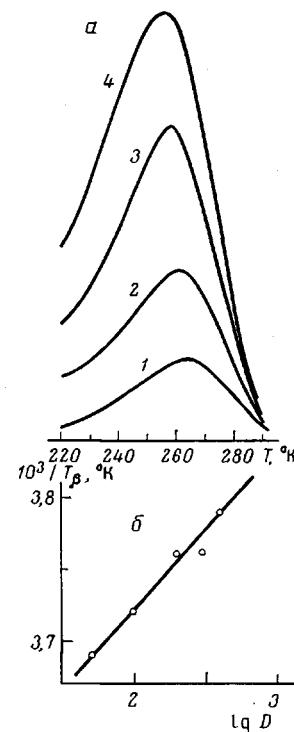


Рис. 5. Кривые РТЛ ПЭВП, вакуумированного при 122° С в течение 2 час. (а), и линейная анаморфоза (б) для проверки выполнимости соотношения (1): 1 – 50; 2 – 100; 3 – 300 и 4 – 400 крад

что линия в спектре ЭПР ПЭ с расщеплением 25 э обусловлена стабилизованными в облученном образе зарядами.

Как видно из рис. 4, в центре спектра ЭПР ПЭ имеется линия ширины ~4 э, которая исчезает с заметной скоростью уже при 77° К. Она легко отбеливается светом с длиной волны более 750 нм. Эта линия появляется только при малых дозах (до 0,5 Мрад) и малых мощностях СВЧ- поля и принадлежит, по-видимому, «физически» стабилизированному электрону [4].

Наконец, мы исследовали зависимость формы кривой РТЛ от дозы для образцов ПЭ, термообработанных при постоянном вакуумировании при 122° С. Необычным в этой зависимости (рис. 5) является смещение β-максимума в сторону низких температур уже при самых малых использованных дозах. Это смещение продолжается и при больших дозах (245° К при 1 и 230° К при 7 Мрад), однако, начиная с 0,7 Мрад, следить за смещением максимума трудно, так как смещающийся максимум накладывается на другой, расположенный в этом же температурном интервале. Для исходного образца смещение максимума становится заметным, начиная с нескольких мегарад. [7].

Наиболее вероятной причиной приведенных изменений на кривых РТЛ и в спектрах ЭПР при термообработке в вакууме, с нашей точки зрения, является удаление примеси. В настоящее время природа этой примеси, так же как и ее количество в полимере, не известны, однако полученные результаты позволяют судить о некоторых ее свойствах. Во-первых, не вызывает сомнений, что примесь при 122° С находится в газообразном состоянии. Этот вывод следует непосредственно из результатов, приведенных на рис. 3, а. За 2 часа термообработки в вакуумированной ампуле примесь успевает выйти из образца и занять весь представленный ей объем, что однозначно свидетельствует о газообразном состоянии примеси (по определению газообразного агрегатного состояния вещества). Следствием этого будет связь между изменением объема ампулы и концентрации примеси в образце ($V \sim 1/c$). Во-вторых, отсутствие изменений на кривой РТЛ при вакуумировании ниже 50° С может быть обусловлено тем, что примесь ниже этой температуры находится в полимере в конденсированном состоянии. С этим согласуется также тот факт, что термообработка при 122° С в отпаянной ампуле, один конец которой находится при комнатной температуре, равносильна термообработке при постоянном вакуумировании — примесь, выходящая из образца, конденсируется на холодном конце ампулы. В-третьих, уменьшение интенсивности РТЛ, а также уменьшение центральной линии в спектре ЭПР при вакуумировании вблизи температуры плавления свидетельствуют о том, что удаляемая примесь служит сама или способствует образованию ловушек для стабилизации зарядов при низкотемпературном радиолизе полимеров.

Смещение β-максимума при изменении концентрации зарядов (как уменьшении при высокотемпературном вакуумировании, так и увеличении с ростом дозы) легко объяснить, если предположить, что процессами рекомбинации зарядов управляет диффузационная кинетика. Уменьшение концентрации зарядов приводит к увеличению расстояния между ними и соответственно увеличению времени диффузии их друг к другу, что в условиях постоянного нагрева приводит к сдвигу максимума в сторону высоких температур. При увеличении концентрации зарядов с ростом дозы наблюдается обратная картина. Ранее [5] нами было показано, что в этом случае положение максимума T_{\max} на кривой РТЛ связано с концентрацией зарядов с соотношением

$$1/T_{\max} = A + \frac{4,6}{3} \frac{k}{E} \lg c, \quad (1)$$

где E — энергия активации диффузии зарядов, A — величина, не зависящая от c . Как видно из рис. 3, б и рис. 5, б, приведенная зависимость име-

ет место. В соотношение (1) вместо концентрации в первом случае подставлена величина объема ампулы V , поэтому прямая имеет отрицательный наклон. Во втором случае вместо концентрации подставлена величина дозы. Радиационный выход при этих дозах считаем постоянным. Заметим, что соотношение (1) выполняется при изменении V в 100 раз и дозы облучения в 10 раз. Полученное по наклону значение энергии активации (1,5 эВ) совпадает в обоих случаях и согласуется с величиной энергии активации β -перехода [6].

Таким образом, в работе обнаружено влияние вакуумирования вблизи температуры плавления некоторых полиолефинов на их кривые РТЛ и спектры ЭПР. Предположительно это явление связано с удалением примесей, которые служат ловушками для стабилизации зарядов при низкотемпературном радиолизе полимеров.

В заключение авторы выражают благодарность З. А. Синицыной за регистрацию спектров ЭПР, В. П. Левашову, А. В. Вовкушевскому и Б. В. Маслову за помощь при проведении эксперимента, а также Ю. А. Зубову, Ф. Ф. Сухову и В. Г. Никольскому за обсуждение работы и полезные замечания.

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

Поступила в редакцию
28 XII 1977

Литература

1. В. А. Аулов, Кандидатская диссертация, Москва, Московский физ.-техн. ин-т, 1971.
2. Г. И. Мухамедов, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1975.
3. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 268, 1964.
4. R. M. Keyser, F. Williams, J. Phys. Chem., 73, 1623, 1969.
5. В. А. Аулов, А. Г. Перекупка, Высокомолек. соед., Б20, 430, 1978.
6. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1409, 1963.
7. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 147, 1406, 1962.

VACUUM TREATMENT OF POLYOLEFINS CLOSE TO THEIR MELTING TEMPERATURE. VARIATIONS ON THE RADIOTHERMOLUMINESCENT CURVES AND IN THE ELECTRON SPIN RESONANT SPECTRA

Aulov V. A., Bakejev N. F.

Summary

It is shown that vacuum treatment of some polyolefins at higher temperatures (above 50° C and at 160° C for PP) leads to the decrease in their radiothermoluminescent (RTL) intensity and the central line in the ESR spectra. This phenomenon is explained presumably by the removal of admixtures which serve themselves or create the conditions for the traps to be formed for stabilizing the discharges under the low temperature radiolysis. The storage *in vacuo* after thermolysis does not change in practice the RTL curve form, while contact with air being at room temperature results in reconstruction of the initial RTL curve.
