

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., *B13*, 318, 1971; А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, *211*, 151, 1973.
2. С. А. Аржаков, Г. С. Лодыгина, А. Е. Скоробогатова, Высокомолек. соед., *A17*, 2798, 1975.
3. W. Mischok, B. Höselbarth, K. Zabel, Plaste und Kautschuk, *23*, 573, 1976.

УДК 541.64:546.21:535.376

РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА С ДОБАВКАМИ. ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА

Аулов В. А., Перекупка А. Г.

Известно [1–4], что на кривой радиотермолюминесценции (РТЛ) образцов ПЭ, до облучения находившихся в равновесии с кислородом воздуха, появляется новый максимум в интервале γ -релаксационного перехода. Максимум в интервале β -перехода при этом либо совсем исчезает (дозы до 0,2 $Mrad$), либо значительно уменьшается в интенсивности. Было предложено два механизма действия кислорода на характер кривой РТЛ полимера. По первому из них [4] в интервале γ -перехода происходит увеличение скорости диффузии молекул кислорода, которые приводят к гибели зарядов, стабилизированных на алкильных радикалах. В вакуумированном образце гибель этих зарядов происходит в интервале β -перехода. По второму механизму [2, 5] молекулы кислорода, обладая положительным электронным сродством, служат ловушками электронов. Здесь также предполагается, что γ -максимум появляется «за счет» высокотемпературного [2], однако перераспределение зарядов происходит непосредственно во время радиолиза. Авторы считают кислород более эффективной ловушкой по сравнению с другими ловушками в полимере. В некоторых работах [2, 6] не исключается тушающее действие кислорода на термолюминесценцию. Настоящая работа посвящена более детальному исследованию влияния кислорода на термолюминесценцию ПЭ.

В работе использовали ПЭ марки «Марлекс-5005» с $M \sim 100\,000$ и плотностью 0,956 g/cm^3 . Пленки толщиной 3 μm получали горячим прессованием при $170^\circ C$ между прокладками из алюминиевой фольги. Для опыта готовили срезы толщиной 10 и 100 μm с торца пленки при комнатной температуре. Облучение проводили на γ -источнике Co^{60} с мощностью дозы 0,25 $Mrad/час$.

Для выяснения механизма действия кислорода исследовали диффузию молекул O_2 при $195^\circ K$ в облученный ПЭ. Срезы толщиной 10 μm , вакуумированные при комнатной температуре, охлаждали до $77^\circ K$ и облучали до дозы 0,4 $Mrad$. Кривые РТЛ таких образцов имеют интенсивный максимум в интервале β -перехода ПЭ (рис. 1, а, кривая 1'). Интенсивность максимума практически не меняется, если облученный образец разогреть до $195^\circ K$, выдержать 2 часа в вакууме и снова охладить до $77^\circ K$ (рис. 1, а, кривая 1). Однако если разогрев образца и выдержку при $195^\circ K$ проводить на воздухе, то интенсивность β -максимума снижается (рис. 1, а, кривые 2–4). На рис. 1, б приведена зависимость интенсивности максимума от времени выдержки облученных образцов при $195^\circ K$. Полученная зависимость спрямляется в полулогарифмических координатах, и по наклону прямой можно определить коэффициент диффузии кислорода в ПЭ при $195^\circ K$ [7, 8].

Исчезновение β -максимума при $195^\circ K$ под действием O_2 носит необратимый характер. Последующее вакуумирование при $195^\circ K$ не приводит к восстановлению максимума. Таким образом, кислород, диффундирующий

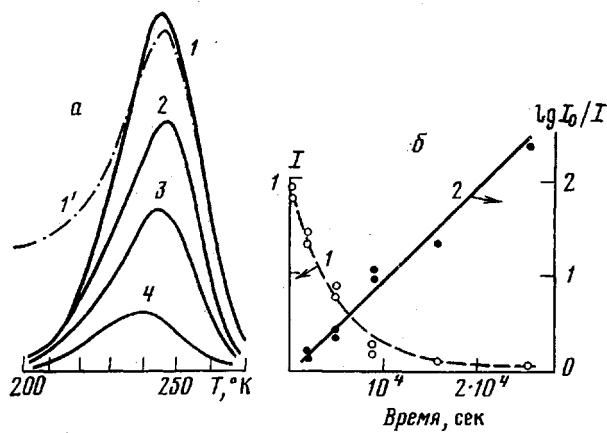


Рис. 1. Влияние O_2 воздуха при 195°K на РТЛ полиэтилена, облученного в вакууме:
а — кривые РТЛ: 1' — исходный образец, 1 — 120 мин. в вакууме, 2 — 30, 3 — 60 и 4 — 120 мин. на воздухе; б — уменьшение интенсивности β -максимума со временем выдержки (1) и линейная анаморфоза (2) для определения коэффициента диффузии

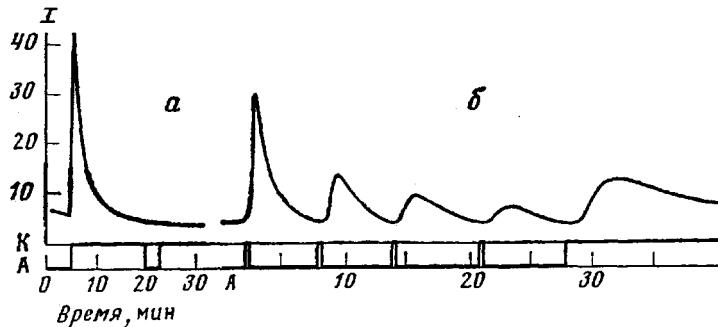


Рис. 2. Усиление интенсивности свечения при контакте облученного ПЭ с кислородом при 195°K при непрерывной подаче O_2 (а) и подаче O_2 импульсами длительностью 10 сек. (б); А — ток азота; К — ток кислорода

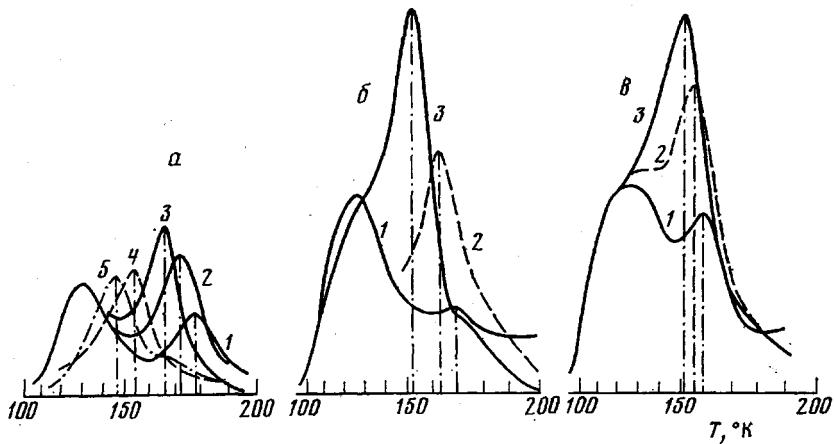


Рис. 3. Кривые РТЛ полиэтилена, выдержанного в ампулах с кислородом при комнатной температуре и давлении, тор:

а: 1 — 2, 2 — 20, 3 — 100, 4 — 400 и 5 — $2,5 \cdot 10^3$; б: 1 — 5, 2 — 100, 3 — 760; в: 1 — 100, 2 — 360, 3 — 760. Доза облучения 6 (а) 55 (б) и 550 крад (в)

в облученный образец при 195°K , приводит к гибели зарядов, стабилизованных при низкотемпературном радиолизе.

Эти результаты исключают тушащее действие O_2 как причину исчезновения β -максимума на кривой РТЛ полимера с кислородом. Кроме того, исчезновение зарядов под действием нейтральных молекул O_2 свидетельствует в пользу механизма, предложенного Никольским и др. [4]: молекула O_2 , взаимодействуя с R^- , приводит к освобождению электрона. Образование перекисных радикалов при 195°K в облученном ПЭ наблюдали ранее [9], однако для окончательного выбора между различными механизмами необходимо было попытаться обнаружить сопровождающую это окисление люминесценцию. С этой целью срезы толщиной 10 μm , предварительно выдержаные 30 мин. в токе азота при комнатной температуре, облучали при 77°K до дозы 0,4 Mrad и разогревали в токе азота до 200 – 210°K . Выдерживали при этой температуре до тех пор пока интенсивность свечения уменьшалась в 100–1000 раз, после чего образец охлаждали до 195°K . В определенный момент вместо тока азота через ячейку продували кислород, скорость подачи которого была в 3 раза меньше. Как видно из рис. 2, *a*, интенсивность свечения при этом резко возрастает, достигает максимума и спадает до уровня, несколько превышающего уровень свечения до подачи кислорода. Прекращение подачи кислорода, как и новая его подача, не вызывают изменения интенсивности свечения непосредственно в момент подачи. Однако спустя некоторое время, зависящее от длительности первоначальной подачи кислорода, интенсивность свечения несколько увеличивается.

Можно получить несколько вспышек свечения, если кислород подавать короткими импульсами (рис. 2, *b*). Интенсивность свечения после первых импульсов достигает максимума быстрее, чем при последующих. Через 5–7 мин. свечение достигает своего первоначального значения. Если же кислород подавать непрерывно, то первоначальное значение не достигается длительное время. Более того, как уже говорилось, в определенный момент интенсивность свечения несколько увеличивается.

Кратковременный прогрев облученного образца при 250 – 260°K приводит к гибели всех зарядов и мало сказывается на концентрации радикалов. Охлаждение такого образца до 195°K и подача кислорода не приводят к появлению свечения. Это обстоятельство свидетельствует о том, что фотон рождается не в реакции окисления алкильного радикала, а в результате рекомбинации зарядов.

В работе также исследовали изменение формы кривой РТЛ в зависимости от концентрации кислорода в образце и дозы облучения. Срезы толщиной 100 μm вакуумировали в течение 30 мин., затем в ампулу запускали кислород при определенном давлении и выдерживали при комнатной температуре еще 30 мин., после чего следовало охлаждение до 77°K и облучение. Соответствующие кривые РТЛ приведены на рис. 3. Видно, что положение γ -максимума зависит от давления кислорода в ампуле, особенно при малых дозах. Так, при давлении 2 тор (рис. 3, *a*) максимум расположен при 179°K , а при 760 тор — 154°K . Смещение в сторону низких температур продолжается и при дальнейшем увеличении давления кислорода: выдерживание в ампуле с давлением 3–4 атм дает на кривой РТЛ максимум при 146°K . Такой характер зависимости положения максимума от концентрации кислорода сохраняется и при других дозах (рис. 3, *b* и *c*), однако интервал изменений положения значительно сужается. На рис. 4 приведены соответствующие зависимости положения максимума при трех дозах. Хорошо видно, что эти зависимости состоят из двух участков. До определенной концентрации O_2 , разной для различных доз, температура максимума постоянна и зависит только от дозы облучения (178 – 180°K при 6 krad , 168°K при 55 krad и 160°K при 550 krad). При дальнейшем увеличении давления положение максимума меняется, причем одинаковым образом при всех исследованных дозах.

При объяснении концентрационных зависимостей необходимо рассмотреть два предельных случая в соотношении между концентрациями кислорода и зарядов

$$[\text{O}_2] \gg [\text{R}^-] \quad (1) \text{ и } [\text{O}_2] \ll [\text{R}^-] \quad (2)$$

Поскольку заряды стабилизированы в ловушках глубиной 3—4 эВ и не могут двигаться при столь низких температурах, то естественно предположить, что именно диффузия молекул O_2 к зарядам является лимитирующей стадией. За время диффузии t температура образца повысится на $\Delta T = \omega t$, где ω — скорость разогрева.

Чем меньше концентрация O_2 , тем больше время t , а следовательно, и ΔT . Этим объясняется смещение γ -максимума в зависимости от концентрации O_2 . Однако такое смещение будет только для случая (1). В случае (2) расстояние между молекулой O_2 и зарядом, а также время диффузии и смещение максимума не будут зависеть от концентрации кислорода. Таким образом, на зависимости положения максимума РТЛ от концентрации кислорода при постоянной дозе должно быть два участка: при малых концентрациях кислорода положение максимума не зависит от концентрации O_2 и определяется дозой, при больших концентрациях O_2 температура максимума снижается с увеличением концентрации O_2 в образце. Такая картина полностью совпадает с наблюдаемой экспериментально.

Для количественной оценки зависимости смещения максимума от концентрации O_2 рассмотрим движение молекулы O_2 к заряду, находящемуся на расстоянии l от кислорода. При равномерном распределении зарядов и молекул O_2 в облученном ПЭ $l \sim c^{-1/3}$, где c — концентрация O_2 (1) и зарядов (2). При постоянной температуре смещение молекул O_2 будет определяться формулой Эйнштейна: $\bar{r}^2 = 6Dt$, где \bar{r}^2 — среднеквадратичное смещение молекулы O_2 от начального положения, t — время диффузии, $D = D_0 e^{-E/kT}$ — коэффициент диффузии и E — энергия активации диффузии O_2 в ПЭ. Считаем E постоянной в исследованном интервале температур. В условиях нашего опыта температура меняется линейно ($T = T_0 + \omega t$) и диффузия O_2 идет со все возрастающей скоростью. Максимального значения величина D достигает в конце диффузии непосредственно перед рекомбинацией. Конец диффузии будет отмечен испусканием фотона, т. е. максимумом свечения. Для малого интервала dT вблизи температуры T ($T_0 < T < T_{\max}$, где T_{\max} — температура максимума) процесс диффузии можно считать изотермическим и записать $d(\bar{r}^2) = 6Ddt$ или приближенно $\bar{d}(\bar{r}^2) = 6DdT/\omega$. После интегрирования получаем полное среднеквадратич-

ное смещение при изменении температуры от T_0 до T_{\max} $\bar{r}^2 = 6/\omega \int_{T_0}^{T_{\max}} DdT = 6/\omega \bar{D}(T_{\max} - T_0)$, где \bar{D} — среднее значение D в интервале от T_0 до T_{\max} . Полагая $\bar{D} = \alpha D_{\max}$, где α — величина, слабо зависящая от температу-

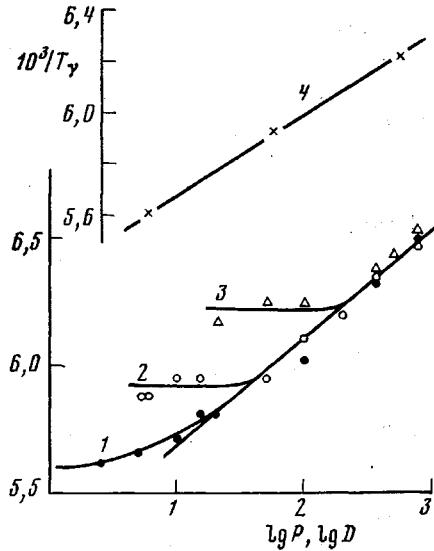


Рис. 4. Проверка выполнимости выражений (2) и (3); зависимость положения максимума от давления кислорода в ампуле при дозах 6 (1) 55 (2) и 550 крад (3) и от дозы облучения (4)

ры в исследованном интервале температур, а D_{\max} — коэффициент диффузии при T_{\max} , имеем $\bar{r}^2 = 6\alpha D_0 T_{\max} / \omega e^{-E/kT_{\max}}$. Считаем, что в момент максимальной скорости рекомбинации (момент появления максимума свечения) среднеквадратичное смещение равно квадрату среднего расстояния между O_2 и R^- ($\bar{r}^2 = l^2 = c^{2/3}$). Выражая \bar{r}^2 через концентрацию и логарифмируя обе части последнего равенства, легко получить окончательно

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

где $A = k/0,43E \lg 6\alpha D_0 T_{\max} / \omega$. Полагая, что концентрация растворенного O_2 пропорциональна давлению кислорода в ампуле P , а концентрация зарядов — дозе Q , имеем для случая (1)

$$1/T_{\max} = A_1 + 4,6k/3E \lg P \quad (4)$$

и для случая (2)

$$1/T_{\max} = A_2 + 4,6k/3E \lg Q \quad (5)$$

Кроме того, при постоянных P и Q из уравнения (3) следует зависимость положения максимума от скорости разогрева

$$1/T_{\max} = A_3 + 2,3k/E \lg \omega \quad (6)$$

В выражениях (4) — (6) величины A_1 , A_2 и A_3 не зависят соответственно от P , Q , ω .

На рис. 4 показано, что как выражение (4), так и (5) удовлетворительно описывают полученные экспериментальные результаты. Заметим, что значения T_{\max} для уравнений (4) и (5) взяты из различных не перекрывающихся между собой интервалов давления кислорода (случаи (1) и (2)). Выражение (6) известно давно и неоднократно проверялось [10—13]. Значение выражений (4) — (6) не ограничивается только качественным описанием полученных экспериментальных результатов. Во все эти уравнения входит энергия активации диффузии кислорода. Определенная из наклона прямых на рис. 4, она составляет 7,2 (4) и 9 ккал/моль (5), что находится в хорошем согласии с величиной энергии активации релаксационного перехода [11, 14]. На последнее обстоятельство следует обратить особое внимание. Дело в том, что в выражения (4) и (5) входит коэффициент 1/3 из выражения для связи расстояния диффузии с концентрацией кислорода. Полученное количественное соответствие свидетельствует о равномерном или близком к нему распределении O_2 и зарядов в образце. Таким образом, процессы рекомбинации стабилизированных зарядов в облученных образцах ПЭ с кислородом вполне удовлетворительно описываются диффузионной кинетикой. Экспериментальные данные позволяют оценить концентрацию таких зарядов. Считаем, что она равна концентрации O_2 в момент начала отклонения T_{\max} от постоянного значения. Эти давления составляют (рис. 4) 160, 14 и менее 2 тор соответственно для 550, 55 и 6 крад, что для концентрации зарядов дает $4,2 \cdot 10^{17}$, $3,7 \cdot 10^{16}$ и $5,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (концентрации O_2 в полимере считали пропорциональными давлению, коэффициент пропорциональности взят из работ [2, 4]), откуда получаем вполне разумные значения радиационного выхода зарядов: 1,3, 1,1 и 1,5 на 100 эВ.

Таким образом, рекомбинация зарядов, приводящая к появлению γ -максимума, управляема диффузионной кинетикой. Лимитирующей стадией процесса рекомбинации является диффузия молекул кислорода к стабилизированному заряду. Предложенная модель для описания этого процесса удовлетворительно объясняет все результаты проведенного эксперимента. Полученные на ее основе значения коэффициента диффузии,

энергии активации диффузии кислорода в ПЭ и радиационного выхода стабилизованных зарядов вполне удовлетворительно согласуются с имеющимися литературными данными.

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

Поступила в редакцию
26 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A271, 170, 1963.
2. A. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A271, 188, 1963.
3. R. H. Partridge, A. Charlesby, J. Polymer Sci., B1, 439, 1963.
4. В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.
5. R. H. Partridge, J. Polymer Sci., A3, 2817, 1965.
6. I. Boustead, Nature, 225, 846, 1970.
7. С. Г. Кирюшин, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., A14, 1715, 1972.
8. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Соловьёвова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., B17, 198, 1975.
9. B. R. Loy, J. Polymer Sci., 44, 341, 1960.
10. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Высокомолек. соед., 4, 922, 1962.
11. В. А. Точин, Р. А. Шляхов, Д. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., A17, 2548, 1975.
12. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., 5, 1388, 1963.
13. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Соловьёвова, Высокомолек. соед., B15, 615, 1973.
14. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.

УДК 541(64+183.12):542.954

СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОНИТОВ

Соколов Л. Б., Логунова В. И.

При синтезе полиамидов из дихлорангидридов карбоновых кислот и диаминов в качестве акцепторов HCl применяют различные неорганические и органические основания: гидроокиси металлов, третичные амины, амидные растворители, избыток диамина и т. д. [1, 2]. В ряде случаев присутствие акцептора в реакционной системе приводит к нежелательным явлениям, например ускорению гидролиза дихлорангидридов. Кроме этого, акцепторы и их соли, как правило, трудно удаляются из полимеров, ухудшая их свойства.

В связи с указанным, интересным является использование в качестве акцепторов HCl синтетических ионообменных смол (ионитов), нерастворимых в реакционной среде, не образующих трудноудаляемых продуктов нейтрализации и сравнительно легко отделяемых от полимера механическим путем.

В настоящей работе была изучена возможность применения в качестве акцепторов при синтезе ароматических полиамидов различных анионитов в OH-форме. В качестве реакционной среды использовались смеси ТГФ — вода, успешно примененные нами ранее для синтеза полиамидов [3].

В таблице приведены результаты поликонденсации дихлорангидридов с диаминами в присутствии различных анионитов в смеси ТГФ — вода (90 : 10 по объему). Полученные данные свидетельствуют о том, что аниониты хорошо выполняют роль акцептора HCl и обеспечивают в ряде случаев получение высокомолекулярных полиамидов. Например, логарифмическая вязкость сополимера на основе *m*-фенилендиамина, 4,4'-диамино-дифенилоксида и изофтальоилхлорида при синтезе в присутствии анионита