

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXI

1979

№ 3

УДК 541.64:539.3

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Калекин В. С., Михальченко Г. А., Персинен А. А.

В настоящее время природа процессов, приводящих к внешней эмиссии электронов из полимерных материалов при их термическом отжиге от низких температур до температуры плавления, не изучена. В литературе имеются данные по механоэмиссии электронов из высокомолекулярных соединений [1–4], однако соответствующие измерения выполнены при постоянной температуре и не связываются с релаксационными переходами, происходящими при термическом отжиге и закалке аморфно-кристаллических полимеров.

В данной работе приведены экспериментальные результаты по исследованию термостимулированной электронной эмиссии ПЭ в температурном интервале 77–373° К. Показана связь термостимулированной электронной эмиссии с механохимическими процессами, обнаруживаемыми с помощью ИК-спектроскопии.

Объектом исследования служил ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки П2020Г. Образцы приготавляли прессованием (50 кГ/см^2) гранул, нагретых до 180° С. Из полученной пластины толщиной 1,3 мм вырезали диски диаметром 12 мм. Измерение эмиссии проводили на установке, схема которой описана ранее [5, 6]. Измерение зависимости интенсивности термостимулирования электронной эмиссии от температуры проводили при давлении 10^{-5} тор в интервале температур 77–373° К. Образец охлаждали со скоростью 70 ± 5 град/мин до 77° К и затем нагревали с постоянной скоростью 13 ± 2 град/мин.

В определенных температурных интервалах: 160–180, 200–205, 220 и 235–240° К наблюдали максимумы термостимулированной эмиссии отрицательных частиц (рис. 1). Температурные области появления максимумов эмиссии 160–180 и 235–240° К хорошо коррелируют с температурными областями γ - и β -релаксационных переходов [7, 8].

Для выяснения вида отрицательных частиц (ионы или электроны) между образцом и вторичным электронным умножителем ВЭУ-1А помещали электромагнит и ускоряющий электрод в виде сетки (рис. 2). Ускоряющий электрод, электромагнит и сетка первого динода ВЭУ-1А находились под одинаковым потенциалом +130 В относительно «земли». При напряжении магнитного поля 150 э (эта величина поля была достаточна в нашей геометрии для полного отклонения потока электронов, но не достаточна для отклонения отрицательных ионов) вторичный электронный умножитель не регистрировал сигнала. Этот факт свидетельствует о том, что эмиттируемыми частицами являются электроны.

Температура предварительного прогрева образца перед циклом охлаждение — нагрев существенно влияет на появление термостимулированной электронной эмиссии. Было установлено, что эмиссия не регистрируется, если предварительный прогрев образца был ниже 350° К. Отсутствие элек-

тронной эмиссии из ПЭНП после предварительного прогрева ниже 350° К указывает на то, что возникновение центров стабилизации электронов связано с α -релаксационным переходом, который обусловлен переориентацией складок на поверхности пластин в кристаллах ПЭ [8] и тесно связан с образованием кристаллической фазы при охлаждении аморфно-кристаллического ПЭ. Если предположить, что в области α -релаксационного перехода происходит разрыв химических связей с образованием свободных радикалов и ионов, то протекание химических реакций между ними должно

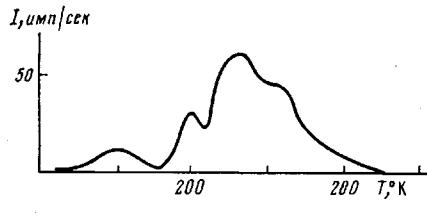


Рис. 1

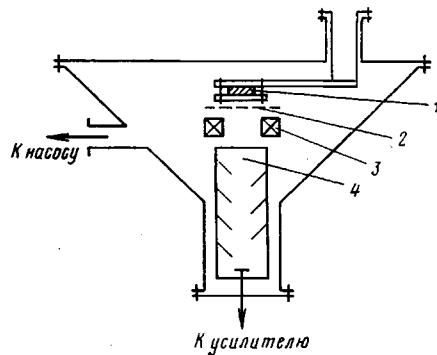


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интенсивности термостимулированной электронной эмиссии от температуры после предварительного отжига ПЭНП при 373° К

Рис. 2. Схема вакуумной камеры для измерения электронной эмиссии; 1 – образец ПЭНП, 2 – ускоряющая сетка, 3 – электромагнит, 4 – ВЭУ-1А

привести к образованию новых стабильных групп и связей. Для проверки высказанных предположений мы использовали метод ИК-спектроскопии.

Пленку ПЭНП диаметром 35 мм и толщиной 200 мкм нагревали до 373° К в кипящей воде и затем погружали в жидкый азот. После выдерживания пленки ПЭНП при 77° К в течение нескольких минут ее снова переносили в стакан с кипящей дистиллированной водой. Циклическую термообработку пленки проводили многократно (до 50 циклов). Затем снимали ИК-спектр в области 700–1800 см⁻¹ и сравнивали со спектром исходной пленки. При этом наблюдалось увеличение поглощения в полосах 1710 и 1745 см⁻¹, соответствующих колебаниям в карбонильных С—О группах в кислотных и эфирных группировках.

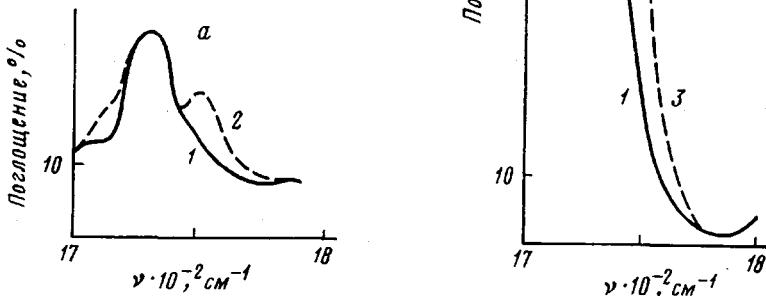
Для выяснения температурной области, ответственной за увеличение интенсивности указанных полос поглощения, были проведены аналогичные измерения на образцах, подвергнутых многократным температурным тренировкам в диапазонах температур 77–295 и 295–373° К. В первом случае (температурный интервал 77–295° К) изменений в ИК-спектре не наблюдалось, в то время как во втором случае наблюдали изменение интенсивности полос 1710 и 1745 см⁻¹ (рис. 3, а). Следовательно, в области α -релаксационного перехода в присутствии кислорода происходят процессы, обусловливающие химические изменения в ПЭНП. Эти процессы, по-видимому, аналогичны механохимическим, происходящим в ПЭ при механическом воздействии [9, 10]. Для того чтобы оценить вклад механического воздействия, мы проводили такие же эксперименты с пленками ПЭНП, зажатыми в металлический держатель от прибора UR-20. В этом случае интенсивность полос 1710 и 1745 см⁻¹ увеличивалась примерно в 5 раз при одинаковом числе циклов охлаждение — нагрев. На рис. 3, б представлены ИК-спектры в области 1700–1800 см⁻¹ для образца, пропущенного 130 циклов 295–373° К без держателя (в присутствии кислорода). Из сравнения рис. 3, а и б видно, что отсутствие внешних механических нагрузок приводит к уменьшению скорости образования кислородсодержащих групп. Эти

данные дают основание предположить протекание двух механохимических процессов: 1) разрыв связей в аморфной фазе ПЭ, обусловленный различием линейных коэффициентов расширения ПЭНП и металлического держателя; 2) разрыв связей в аморфной фазе ПЭ за счет напряжений, возникающих на границе кристаллической и аморфной фаз при кристаллизации.

Для определения роли термического окисления исходный образец выдерживали на воздухе при 373° К в течение 4 час. Такая длительность прогрева определялась временем, затраченным на проведение эксперимен-

Рис. 3. ИК-спектры ПЭНП при толщине образца 200 мкм (а) и 1,3 мм (б):

1 — исходный образец, 2 — образец, прошедший 24 цикла охлаждение — нагрев 295—373° К на воздухе в металлическом держателе, 3 — образец, прошедший 130 циклов охлаждение — нагрев 295—373° К на воздухе без держателя



тов с 50-кратным охлаждением и нагревом. Изменений в области ИК-спектра 700—1800 cm^{-1} не наблюдалось, следовательно, окисление инициируется протеканием механохимических реакций в области α -релаксационного перехода при охлаждении и последующем нагреве и не является термоокислением.

Аналогичные циклы нагрев — охлаждение в вакууме (10^{-5} тор) пленки ПЭНП в интервале температур 320—373° К приводят к увеличению интенсивности полос 910, 993, 1650 и 1730 cm^{-1} . Такое изменение в ИК-спектрах мы связываем с протеканием механохимических реакций [11]. Разрыв макромолекул приводит к образованию пары концевых алкильных радикалов, которые, вступая в реакции с соседними макромолекулами и в реакции диспропорционирования, образуют винильные группы. Об этом свидетельствует рост интенсивности полос 910 и 993 cm^{-1} . Увеличивается концентрация и сопряженных двойных связей, определяемых по полосе 1650 cm^{-1} . Наличие остаточного растворенного кислорода приводит к окислению вторичных внутрицепочных алкильных радикалов и образованию кислородсодержащих групп (1730 cm^{-1}).

В пленках ПЭНП, выдержанных в вакууме при 373° К в течение 4 час., не обнаружено изменений в ИК-спектре; таким образом, и в этом случае наблюдаемые изменения в концентрации химических групп обусловлены протеканием термомеханохимических процессов, а не термодеструкцией и термоокислением.

Для объяснения появления носителей зарядов, регистрируемых при измерении термостимулированной электронной эмиссии, следует предполо-

жить, что в области α -релаксационного перехода образуются не только свободные радикалы, но и при наличии полярных групп или атомов возможен гетеролитический разрыв связи с образованием ионов [12]. В этом случае механизм возникновения электронной эмиссии можно представить следующим образом. При охлаждении ПЭНП 373–340° К происходит замедление процесса кристаллизации. Рост кристаллита путем складывания полимерной цепи замедляется из-за уменьшения подвижности полимерной цепи и наблюдается образование напряженных участков в цепи макромолекулы. Так как возникающие напряжения при фазовых переходах могут достигать значительных величин, то вполне вероятен обрыв цепи с образованием пары концевых радикалов или ионов. Механические напряжения приводят к быстрому и значительному удалению образовавшихся активных центров друг от друга. Их удаление обусловлено двумя факторами: сокращением растянутой молекулярной цепи и «скручиванием» ее частей. Образовавшиеся концевые радикалы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ очень активны и при температурах выше 100° К реагируют с соседними макромолекулами, образуя радикалы иного типа с большей температурной устойчивостью [13]. Прежде чем погибнуть, радикалы успевают образовать ~100 концевых групп типа $-\text{CH}=\text{CH}_2$, на каждый первичный макрорадикал [14]. При встрече двух радикалов происходит рекомбинация с образованием молекулярных продуктов. При быстром охлаждении происходит стабилизация части образованных свободных радикалов и ионов. Последующий нагрев ПЭ приводит к размораживанию молекулярной подвижности в температурных областях γ - и β -релаксационных переходов, увеличению внутримолекулярной передачи атомов водорода. Методом ЭПР [15–17] установлено, что гибель свободных радикалов происходит ступенчато. Температурные области хорошо совпадают с областями молекулярной подвижности, найденными при механических испытаниях. Следовательно, размораживание подвижностей молекулярной цепи приводит к рекомбинации свободных радикалов друг с другом и свободных радикалов с ионами. Последний процесс приводит к освобождению электрона по реакции $\text{R}-+\dot{\text{R}} \rightarrow \text{RR}+e^-$. Мы считаем, что именно эта реакция является основной в механизме термостимулированной электронной эмиссии. Энергию этого электрона грубо можно оценить как разность между энергией разрыва связи C—C и энергией сродства свободного радикала к электрону, что составляет 1,6–2,7 эВ [18]. Этой энергии достаточно для выхода электрона за границу раздела твердая фаза — вакуум.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
17 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Поляков, Ю. Ф. Курдубов, Н. К. Барамбойм, Н. А. Кротова, Докл. АН СССР, 175, 72, 1967.
2. А. М. Поляков, Н. А. Кротова, Докл. АН СССР, 151, 130, 1967.
3. Н. А. Кротова, Вестник АН СССР, 1970, № 12, 34.
4. В. А. Закревский, В. А. Пахотин, Высокомолек. соед., А17, 568, 1975.
5. В. П. Мелехин, Сб. трудов Уральского педагогического института, Свердловск, 1969, № 177, стр. 90.
6. В. С. Калекин, А. А. Персинен, Сб. Химия радиационных и сорбционных процессов, ВИНИТИ, Деп. № 15–78, 1978, стр. 130.
7. Г. П. Андрианова, Физикохимия полиолефинов, «Химия», 1974.
8. Переходы и релаксационные явления в полимерах» под ред. Р. Ф. Бойера, «Мир», 1968.
9. С. Н. Жуков, И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Докл. АН СССР, 157, 1431, 1964.
10. С. И. Велиев, И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Сб. Механоэмиссия и механохимия твердых тел, «Илим», Фрунзе, 1974, стр. 228.
11. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. И. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 175.
12. В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 159, 867, 1964.
13. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 10, 1699, 1968.

14. В. А. Закревский, В. Е. Корсунков, Высокомолек. соед., А14, 955, 1972.
15. Сомма Дзюнкити, РЖХим, 1971, 11C186.
16. Н. Kashiwabara, S. Shimada, J. Sohma, ESR Appl. Polymer Res., New York — Stockholm, 1973, p. 275.
17. А. Д. Антонова, И. Г. Ахвледиани, Н. А. Словохотова, Высокомолек. соед., Б18, 806, 1976.
18. Л. В. Гуревич, Г. В. Каракеевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, «Наука», 1974.

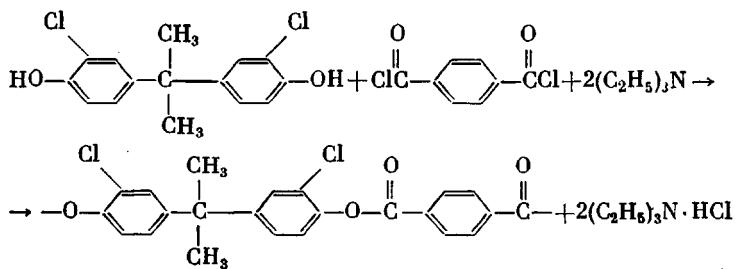
УДК 548.3

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИАРИЛАТОВ

*Коршак В. В., Васиев В. А., Горшков А. П.,
Виноградова С. В., Бабчиницер Т. М., Цваникин Д. Я.*

При исследовании в области кристаллических полимеров особый интерес представляет установление закономерностей формирования их структуры в процессе синтеза. В этой связи при изучении кристаллизации полиарилатов большое значение приобретают данные, характеризующие те стадии поликонденсации, на которых происходит формирование структуры полимеров, а также зависимость степени кристалличности от молекулярной массы полиарилатов, кинетических особенностей процесса и свойств реакционной среды. Результаты такого исследования должны способствовать решению задачи о направленном регулировании структуры полиарилатов с целью получения высококачественных полимеров с определенным комплексом свойств.

Настоящее исследование проведено на примере политетрафталата дихлордиана, полученного методом акцепторно-катализитической поликонденсации в присутствии триэтиламина



Исходные соединения и растворители очищали по описанным методикам [1, 2]. Полиарилаты получали по методике [3].

Характеристические вязкости растворов полиарилатов в 1,1,2,2-тетрахлорэтане определяли при 25°.

Средневязкостную молекулярную массу полимеров вычисляли по формуле $[\eta] = 1,518 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_v^{0,596}$ [4].

Дифрактограммы порошкообразных образцов полиарилатов снимали на дифрактометре «ДРОН-1» с CuK_α -излучением. Степени кристалличности полимеров определяли методом выделения аморфного гало на дифрактограммах [3].

Способность полиарилатов к набуханию изучали при 25° в парах растворителя на приборе [5].

Осажддающую способность органических сред определяли при титровании двух миллилитров стандартного 0,1%-ного раствора политетрафталата дихлордиана в дихлорэтане до появления первых следов выпадения полиарилатов из раствора.

Данные, полученные при исследовании акцепторно-катализитической полизетерификации в гетерогенной системе [3], позволяют заключить, что