

О РАСЩЕПЛЕНИИ ГЛАВНОГО РЕЛАКСАЦИОННОГО МАКСИМУМА
В СПЕКТРАХ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СВЕРХТОНКИХ
ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА НА СТАЛИ

Кулешов И. В., Калinin M. M., Кайбин С. И.

Спектры радиотермолюминесценции (РТЛ) блочного ПЭ исследованы и интерпретированы достаточно подробно [1–4]. Они характеризуются наличием по крайней мере двух областей интенсивного высвечивания, соответствующих областям γ - и β -релаксации ПЭ. Считают, что γ -релаксация в ПЭ связана с размораживанием подвижности мелких независимых структурных элементов макромолекул (концевых групп, небольших боковых ответвлений и др.) [5, 6]. Поэтому количество максимумов высвечивания в γ -области зависит от числа типов этих элементов и наличия стерических препятствий к их движению. β -максимум на кривых РТЛ соответствует процессу размораживания сегментальной подвижности аморфной части ПЭ. Если γ -область может включать до 2–3 самостоятельных максимумов высвечивания, то β -область во всех опубликованных спектрах РТЛ для ПЭ представлена лишь одним максимумом.

Однако методами механической спектрометрии, диэлектрической релаксации и теплового расширения ранее были обнаружены две температуры перехода в процессе стеклования блочного ПЭ [7].

В настоящей работе в процессе изучения молекулярной подвижности в сверхтонких слоях ПЭ на стали обнаружено расщепление и расширение главного релаксационного максимума.

Пленки ПЭ низкой плотности 10803-020 ГОСТ 16337-70 на поверхности стали (08 кп, 9 класс шероховатости) получали из 1%-ного раствора в толуоле или ксиоле с применением центробежного метода [8]. Затем полученные образцы нагревали на воздухе до температуры 390–400 К и выдерживали при этой температуре в течение 20–40 с. Градиент температуры по толщине и площади сверхтонкой пленки ПЭ на стали не превышал 0,1 К. Охлаждения проводили со скоростью 15 град/мин. Условия приготовления образцов, различающихся по толщине слоя ПЭ на стали, были полностью идентичны.

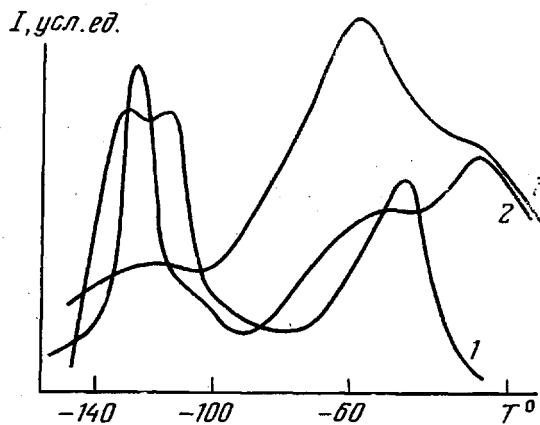
Толщину пленок (в пределах 10–1000 нм) оценивали емкостным методом с использованием жидкometаллического электрода. Спектры РТЛ пленок ПЭ (без их отделения от подложки) и блочного ПЭ снимали в интервале температур 80–350 К на радиотермолюминографе РТЛ-3 по методике, изложенной в работе [9]. Образцы перед охлаждением вакуумировали при давлении не выше 10^{-4} мм рт. ст., облучали в вакууме гамма-квантами источника ^{60}Co до 1 Мрад при температуре -196° . Разогрев образцов и запись спектра РТЛ осуществляли при изменении температуры в криоблоке со скоростью 16 град/мин.

На рисунке в качестве примера представлены кривые высвечивания РТЛ тонких пленок ПЭ на стали и блочного ПЭ в зависимости от температуры. Как видно, характер температурной зависимости высвечивания тонких пленок и блочного полимера в β -области релаксации принципиально различаются. В β -области кривой РТЛ тонких пленок обнаруживается два отчетливых максимума, а у блочного ПЭ всего один. Кроме того β -максимум тонких пленок значительно шире по сравнению с аналогичным максимумом блочного ПЭ.

При исследовании процесса стеклования кристаллического ПВДФ [10] методом ЯМР широких линий установлено, что для образцов β - и γ -модификаций кристаллической структуры наблюдается также два перехода в области стеклования. Это явление было объяснено наличием в некристаллической части макромолекул в двух конформациях. В работе [11] по зависимости вязкоупругих свойств аморфных полисульфона и поликарбоната от температуры акустическими методами обнаружены два пе-

перехода в области стеклования, которые были объяснены различной плотностью упаковки структуры.

Бойер в работе [7] утверждал, что у всех высококристаллических полимеров могут существовать два перехода в области стеклования. Оптимальные условия осуществления этого эффекта характеризуются степенью кристалличности, равной $50 \pm 10\%$. Его объяснение с позиций модели Та-



Температурные зависимости интенсивности РТЛ
блочного ПЭ (1) и тонких слоев ПЭ на стали
при толщинах слоя ПЭ $2 \cdot 10^3$ (2) и $2 \cdot 10^3$ Å (3)

какнаги состоит в идее о размораживании подвижности сегментов макромолекул на границах сферолитов, что проявляется в виде дополнительного максимума релаксации в области стеклования.

Необходимо отметить, что в работах [7, 10, 11] расщепление β -максимума было обнаружено в блочных полимерах. В настоящей работе обнаружено расщепление, происходящее при формировании сверхтонких пленок ПЭ толщиной 10^3 – $4 \cdot 10^4$ Å на стали. Можно полагать, что расщепление β -максимума в тонких слоях полимера на стали также связано с формированием двух типов надмолекулярной организации аморфной части полимера под влиянием силового поля металла, которое приводит к уплотнению аморфной части ПЭ на границе ПЭ – сталь, а на противоположной (ПЭ – воздух), возможно, происходит разрыхление аморфной части ПЭ. Обозначим их условно «аморфная фаза I и II». Структура аморфной фазы I для слоя ПЭ толщиной $2 \cdot 10^3$ Å характеризуется температурой стеклования $T_c = -59^\circ$, а аморфной фазы II – $T_c = -29^\circ$. T_c аморфной фазы блочного ПЭ равна -45° . Судя по температурному положению максимумов кривой выравнивания РТЛ, можно сделать вывод о том, что строение обоих типов аморфной фазы слоя ПЭ на стали толщиной $2 \cdot 10^3$ Å отличается от строения аморфной фазы блочного полимера. При увеличении толщины слоя ПЭ на стали до $2 \cdot 10^4$ Å спектр РТЛ слоя изменяется. Согласно данным рисунка, в этом случае происходит формирование аморфной фазы I слоя ПЭ на стали, близкой по строению к аморфной фазе блочного ПЭ. T_c блочного ПЭ (-45°) и T_c фазы I слоя ПЭ (-48°) близки. Отсюда следует, что при толщинах слоя выше $2 \cdot 10^4$ Å намечается образование структуры, характерной для блочных полимеров.

Кроме расщепления β -максимума в тонких слоях ПЭ на стали в спектрах РТЛ обнаруживается значительное уширение этого максимума. Последнее говорит о том, что слои ПЭ, нанесенные на сталь при толщинах $2 \cdot 10^3$ – $2 \cdot 10^4$ Å, являются в значительной степени аморфизованными. Этот вывод также подтверждается изменениями, происходящими в процессе γ -релаксации: для блочного ПЭ процесс триплетный, а для тонкого слоя

ПЭ на стали — дублетный. Для тонкого слоя ПЭ на стали в процессе γ -релаксации вырождается релаксационный максимум при температуре -110° , который характеризует локальные колебания в кристаллической части ПЭ. Возможно, это объясняется уменьшением количества и степени упорядоченности кристаллической части.

Следует отметить, что обнаруженный нами эффект принципиально отличен от экспериментальных данных Бойера [7]. В его работе был обнаружен двойной переход типа стеклования в блочном ПЭ при высокой степени кристалличности, а мы наблюдаем двойной переход в сверхтонких слоях ПЭ на стали при их значительной аморфизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никольский В. Г., Бубен Н. Я. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 6, с. 922.
2. Никольский В. Г., Бубен Н. Я. Докл. АН СССР, 1960, т. 134, № 1, с. 134.
3. Charlesby A., Partridge R. H. J. Polymer Sci. B-1, 1965, v. 61, № 8, p. 439.
4. Suzuki K., Yasuda K., Mizutani T., Ieda N. J. Appl. Phys., Japan, 1977, v. 16, № 8, p. 1339.
5. Шуляк А. Д., Ерофеев В. С., Патрикеев Г. А., Живулин Г. А., Бритвич Г. А., Никольский В. Г. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 5, с. 1097.
6. Андрианова Г. П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1975, с. 60.
7. Boyer R. F. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, № 50, p. 189.
8. Koberstein I. T., Cooper S. L., Chen M. S. Rev. Scient. Instrum., 1975, v. 40, № 12, p. 1930.
9. Кулешов И. В., Калнинь М. М., Авотиньш Я. Я., Кайбин С. И. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1982, № 2, с. 186.
10. Ремизова А. А., Кулешов И. В., Новиков Н. А. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 3, с. 787.
11. Перепечко И. И., Старцев О. В. Высокомолек. соед. Б., 1973, т. 15, № 5, с. 321.

Рижский политехнический институт

Поступила в редакцию
17.IV.1982

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СОПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ

*Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б.,
Бабчиницер Т. М., Генин Я. В., Комарова Л. И.,
Коршак В. В.*

Ранее было показано, что полифениленсульфиды, содержащие в основной цепи 1,4-, 1,2- или 1,3-изомерные бензольные кольца, в отличие от поли-1,4-фениленсульфида хорошо растворимы в органических растворителях и размягчаются при температурах до 100° [1]. Синтез такого рода сополимеров осуществляют высокотемпературной сополиконденсацией смеси изомеров дихлорбензолов с сульфидом натрия. Однако при сополиконденсации 1,4- и 1,2-дихлорбензолов наблюдается внутримолекулярная циклизация 1,2-дихлорбензола в тиантрен, что может приводить к несоответствию изомерного строения сополифениленсульфидов составу исходной смеси изомерных дихлорбензолов.

Цель настоящей работы — изучение структуры и свойств сополифениленсульфидов в зависимости от содержания в них 1,4- и 1,2-дизамещенных бензольных колец.

Синтез сополимеров проводили по аналогии с методикой [2]. Полученные с выходом 50–60% сополифениленсульфиды очищали экстракцией кипящим ацетоном в аппарате Сокслетта в течение 24 ч.