

УДК 541.64:539.3:535.376

## ВЛИЯНИЕ ВЫТЯЖКИ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНУЮ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА

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

Исследовано изменение формы кривой радиотермолюминесценции выше комнатной температуры при одноосной вытяжке ПЭ различной ММ. Интенсивность радиотермолюминесценции экспоненциально растет с ростом кратности вытяжки  $\lambda$  при  $\lambda > 10$ . Отжиг вытянутого ПЭ приводит к уменьшению интенсивности радиотермолюминесценции начиная с 330–340 К. Такое поведение интенсивности люминесценции коррелирует с изменением модуля упругости при вытяжке и отжиге ПЭ. Высказано предположение, что увеличение интенсивности радиотермолюминесценции связано с увеличением количества предельно выпрямленных участков молекул в транс-конформации, соединяющих соседние кристаллиты. Такие участки служат мостиками, по которым происходит передача заряда или энергии возбуждения между отдельными областями полимера, в результате чего увеличивается интенсивность свечения.

Существование вторичного релаксационного перехода ( $\alpha$ -перехода), расположенного между температурами стеклования и плавления ПЭ, хорошо известно. В 1970 г. [1] был обнаружен соответствующий максимум радиотермолюминесценции, состоящий из нескольких близко расположенных максимумов. В дальнейшем [2–5] этот максимум на кривых РТЛ полиэтилена неоднократно наблюдали, однако систематически РТЛ выше комнатной температуры не исследовали. Обычно [6–9] максимумы механических потерь в интервале  $\alpha$ -перехода относят к размораживанию подвижности на границах раздела между кристаллитами ( $\alpha_1$ -максимум) и внутри кристаллитов ( $\alpha_2$ -максимум), поэтому следует ожидать сильного изменения характера размораживания молекулярной подвижности при перестройке структуры, обусловленной вытяжкой полимера.

Цель работы — исследование изменения формы кривой РТЛ выше комнатной температуры в зависимости от кратности одноосного растяжения  $\lambda$  для трех линейных полимеров.

В работе использовали линейные ПЭ с  $M_v = 3,5 \cdot 10^4$  (ПЭ-I);  $3,0 \cdot 10^5$  (ПЭ-II) и  $10^6$  (ПЭ-III), показателем полидисперсности 3,5 и количеством  $\text{CH}_3$ -групп на 1000 атомов С меньше 1 для ПЭ-I и ПЭ-II и меньше 0,5 для ПЭ-III. Вытяжку образцов с рабочей частью  $20 \times 5 \times 2$  мм проводили на воздухе при скорости движения зажима 32 мм/мин и 338 (ПЭ-I) и 373 К (ПЭ-II и ПЭ-III). Образцы для вытяжки вырубали из пленок, приготовленных горячим прессованием на воздухе при 423 К с быстрым охлаждением в ледяной воде. Отжиг проводили в термостате в течение 30 мин в свободном состоянии. После отжига образцы быстро охлаждали в воде при комнатной температуре. Свечение регистрировали с помощью фотоумножителя ФЭУ-39 при скорости разогревания 10 К/мин. Образцы облучали при 273 К на воздухе на  $\gamma$ -источнике  $^{60}\text{Co}$  до дозы 5 кГр. После облучения все образцы выдерживали в течение 1 ч при 273 К и затем охлаждали в жидким азотом.

Необлученные ориентированные и неориентированные образцы начинают светиться только при нагревании выше 373 К. Точно так же светятся и облученные образцы при повторном нагревании. Отсюда следует, что свечение в интервале 273–373 К при первом нагревании облученных

образцов обусловлено превращениями активных продуктов радиолиза. Свечение облученных при 273 К образцов легко отбеливается нефильтрованным светом лампы накаливания, что означает, что этими активными продуктами являются заряды, стабилизированные при облучении.

На рис. 1 показаны кривые РТЛ трех исследованных полимеров в интервале  $\alpha$ -перехода. Видно, что кривая РТЛ для ПЭ-II состоит из двух максимумов:  $\sim 310$  ( $\alpha_1$ -максимум) и  $\sim 350$  К ( $\alpha_2$ -максимум). Для ПЭ-I  $\alpha_1$ -максимум намного интенсивнее  $\alpha_2$ -максимума, поэтому последний заметен только в виде слабого плеча вблизи  $\alpha_1$ -максимума. Наконец, кривая РТЛ для ПЭ-III имеет один максимум, однако, судя по большой полуширине, можно предположить, что и в этом случае кривая РТЛ состоит из двух максимумов. Поскольку  $\alpha_1$ -максимум на кривых РТЛ всех ПЭ доминирует, то в дальнейшем индекс опускаем и под  $\alpha$ -максимумом понимаем  $\alpha_1$ -максимум. Вклад  $\alpha_2$ -максимума учитывали с помощью коэффициента формы  $K_\phi$ :  $K_\phi = I_{\alpha+35}/I_\alpha$ , где  $I_\alpha$  и  $I_{\alpha+35}$  — интенсивности РТЛ при температуре  $\alpha$ -максимума  $T_\alpha$  и при температуре  $T_\alpha + 35$  К соответственно.

На рис. 2 показаны изменения параметров РТЛ в зависимости от кратности вытяжки. Там же приведены аналогичные зависимости для рентгеновской степени кристалличности  $K_p$  и размеров кристаллитов, продольного  $l_{002}$ , поперечного  $l_{110}$  и большого периода  $L$ , взятые из работы [10]. Хорошо видно, что поведение параметров РТЛ при малых и больших  $\lambda$  совершенно различно, поэтому будем рассматривать изменение параметров отдельно для малых и больших  $\lambda$  с границей при  $\lambda \sim 10-15$ .

При больших  $\lambda$  интенсивность  $\alpha$ -максимума  $I_\alpha$  экспоненциально растет с ростом  $\lambda$ . Хорошо видно, что для каждого полимера интенсивности свечения при одном и том же  $\lambda$  очень сильно различаются. Такое поведение интенсивности РТЛ при вытяжке наблюдается впервые и оно характерно именно для высокотемпературной части кривой РТЛ, поскольку низкотемпературная (ниже 273 К) только убывает с ростом кратности вытяжки [11, 12].

Непрерывно меняется также продольный размер кристаллитов  $l_{002}$ , причем эти изменения также различаются для трех полимеров: для ПЭ-I уже при  $\lambda < 10$   $l_{002}$  превосходит величину большого периода  $L$ , для ПЭ-II это происходит при гораздо больших  $\lambda$ , а для ПЭ-III этого вообще не происходит при достигнутых  $\lambda$ .

Коэффициент формы  $K_\phi$ , степень кристалличности  $K_p$ , положение максимума  $T_\alpha$ , а также поперечный размер кристаллитов  $l_{110}$  и величина большого периода  $L$  мало меняются или совсем не меняются при больших  $\lambda$ .

При малых  $\lambda$ ,  $I_\alpha$ ,  $T_\alpha$  и  $K_p$  сложным образом зависят от  $\lambda$ , причем для каждого полимера эти зависимости различны. Так, для ПЭ-I  $I_\alpha$  только растет, в то время как для ПЭ-II имеется минимум на зависимости  $I_\alpha$  от  $\lambda$ . Аналогичная зависимость для ПЭ-III также, по-видимому, имеет минимум при  $\lambda = 3-4$ . Величина  $T_\alpha$  проходит через минимум при малых  $\lambda$  для всех ПЭ, причем минимальные значения  $T_\alpha$  для ПЭ-I и ПЭ-III получены при самых малых  $\lambda$ . При дальнейшем увеличении  $\lambda$   $T_\alpha$  для этих полимеров растет. Для ПЭ-II удалось получить промежуточные значения  $T_\alpha$  между исходным  $T_\alpha = 319$  К ( $\lambda = 1$ ) и минимальным  $T_\alpha = 314$  К ( $\lambda = -10$ ). Коэффициент формы  $K_\phi$  растет при увеличении  $\lambda$  для ПЭ-I и ПЭ-III, в то время как для ПЭ-III его значение не меняется при вытяжке и равно значению для изотропного образца.

На рис. 3 приведены результаты отжига ориентированного полимера. По оси ординат отложена доля оставшейся интенсивности  $\alpha$ -максимума по сравнению с неотожженным образцом. Характерной чертой зависимости интенсивности от температуры отжига для различных полимеров и различных степеней вытяжки является уменьшение интенсивности начиная с 330–340 К.

Следует также отметить низкую чувствительность свечения в  $\alpha$ -максимуме к примесям и добавкам. Известно [13], что удаление примесей из полимера в десятки раз уменьшает интенсивность свечения в низко-

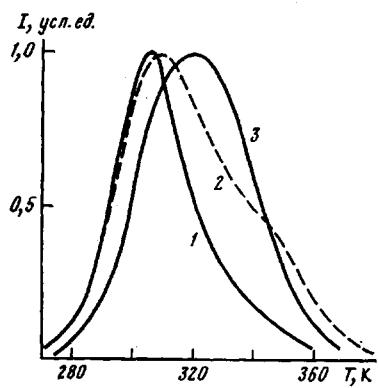


Рис. 1

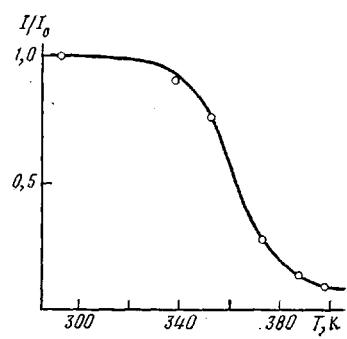


Рис. 3

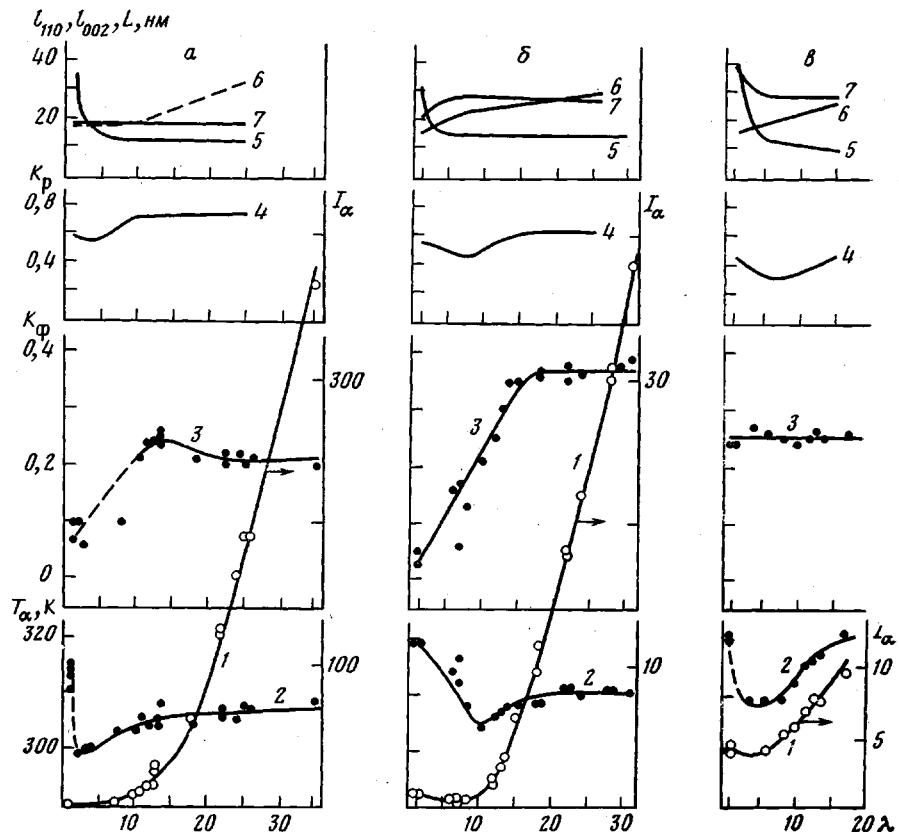


Рис. 2

Рис. 1. Кривые РТЛ ПЭ-І (1), ПЭ-ІІ (2) и ПЭ-ІІІ (3) с кратностями вытяжки 25, 25 и 13 соответственно после облучения при 273 К на воздухе до дозы 5 кГр

Рис. 2. Зависимости различных физико-химических параметров: интенсивности  $\alpha$ -максимума  $I_\alpha$  (1), положения  $T_\alpha$  (2) и коэффициента формы  $K_\Phi$  (3), рентгеновской степени кристалличности  $K_p$  (4) и размеров кристаллитов поперечного  $l_{110}$  (5), продольного  $l_{002}$  (6) и большого периода  $L$  (7) от кратности вытяжки  $\lambda$  для ПЭ-І (а), ПЭ-ІІ (б) и ПЭ-ІІІ (в)

Рис. 3. Относительные изменения интенсивности  $\alpha$ -максимума  $I/I_0$  в зависимости от температуры отжига  $T_0$  для ПЭ-І со степенью вытяжки  $\lambda=23$

температурной части кривой РТЛ (от 100 до 250 К), в то время как интенсивность  $\alpha$ -максимума мало меняется при очистке. Введение гексана, четыреххлористого углерода, ацетона, диэтилового эфира и ряда других органических соединений слабо меняет свечение в  $\alpha$ -максимуме, в то вре-

мя как низкотемпературная часть кривой РТЛ при облучении таких образцов в жидком азоте практически полностью исчезает.

Различие формы РТЛ для трех исследованных полимеров (рис. 1), а также подобие в изменении параметров РТЛ и структурных параметров при вытяжке каждого из полимеров свидетельствует о том, что РТЛ в интервале  $\alpha$ -максимума связана с особенностями структуры полимера. Неизменность  $K_f$ ,  $l_{110}$  и  $L$  позволяет отнести их значения при больших  $\lambda$  к сформировавшейся фибриллярной структуре. Экстремальный характер изменения параметров при малых  $\lambda$  естественно связать с превращением ламеллярной структуры в фибриллярную. Как видно из рис. 2, *a* и 2, *в* интенсивность  $I_\alpha$  и положение  $T_\alpha$  растут, начиная с самых малых  $\lambda$ . Это означает, что фибриллярная структура при вытяжке этих полимеров в данных условиях образуется при  $\lambda$ , близких к 1. В ПЭ-II, напротив, увеличение  $I_\alpha$  и  $T_\alpha$  с ростом  $\lambda$  начинается только при  $\lambda > 10$ .

Быстрый рост интенсивности  $\alpha$ -максимума происходит при  $\lambda > 10$ , т. е. в уже сформировавшейся фибриллярной структуре (при постоянных значениях  $K_f$  и незначительных изменениях  $T_\alpha$ ), поэтому и связывать его рост надо с особенностями этой структуры. Можно полагать, что увеличение  $\alpha$ -максимума при вытяжке связано с увеличением числа предельно выпрямленных участков молекул в транс-конформации, соединяющих соседние кристаллиты внутри фибриллы. Основанием для такого отнесения служат следующие результаты.

1. Сравнение зависимостей  $I_\alpha$  и модуля упругости [14] от  $\lambda$  показывает, что эти зависимости подобны. Рост модуля с увеличением  $\lambda$  связывают [15] с увеличением числа предельно выпрямленных проходных молекул в аморфных прослойках фибрилл — только деформация валентных углов и связей может обеспечить высокие значения модуля.

2. Низкие значения температур отжига (330–340 К), при которых начинается уменьшение интенсивности  $\alpha$ -максимума и модуля [16], свидетельствуют о том, что свечение выше комнатной температуры, как и модуль, определяются структурой прежде всего аморфных областей, поскольку кристаллиты стабильны до 380–385 К [16]. Отсюда можно сделать заключение, что оба эти параметра связаны с одним и тем же механизмом конформационных переходов в аморфных областях. Действительно, разориентация цепей в аморфных областях ориентированного ПЭ начинается, по данным ИК-спектроскопии [17, 18], с 330 К.

Таким образом,  $\alpha$ -максимум РТЛ в ПЭ связан с проходными молекулами в транс-конформации, соединяющими соседние кристаллиты. Такое состояние макромолекулы может несколькими путями привести к увеличению интенсивности  $\alpha$ -максимума.

Во-первых, предельно выпрямленные проходные молекулы напряжены. Это неизбежно должно привести к увеличению сродства к электрону [19], т. е. при вытяжке могут появиться дополнительные ловушки для электронов. Во-вторых, участки молекул в транс-конформации в аморфных областях являются непрерывным продолжением таких же участков в кристаллитах. Именно поэтому одномерная дифракция рентгеновых лучей не отличает их друг от друга в фибрилле, приводя к значению продольного размера кристаллита, превышающего величину большого периода [10] (рис. 2). Эти регулярные участки в аморфных областях служат путями передачи заряда или энергии возбуждения из одного кристаллита в другой (из одной аморфной области в другую), так что и без увеличения общего числа стабилизованных зарядов может увеличиваться количество рекомбинации в интервале  $\alpha$ -перехода (если передается заряд) или эффективность высыечивания центра люминесценции (если передается возбуждение). Причиной перераспределения зарядов в пользу  $\alpha$ -максимума может быть глубина ловушки. Известно [5, 20], что в  $\alpha$ -максимуме самые глубокие ловушки.

Таким образом, свечение в  $\alpha$ -максимуме на кривой РТЛ полиэтилена связано с образованием в аморфных областях участков молекул в транс-конформации. С увеличением числа таких участков при ориентационной вытяжке  $I_\alpha$  растет. Отжиг уменьшает их количество, что приводит к сни-

жению интенсивности  $\alpha$ -максимума. Относительно малая чувствительность  $\alpha$ -максимума к примесям и добавкам объясняется заторможенностью молекулярных движений этих участков при комнатной температуре (температура, при которой вводили добавки). Эти области при комнатной температуре находятся ниже своей температуры стеклования, которой является  $T_a$ , и практически непроницаемы для добавок.

Авторы благодарят И. К. Леднева и Ф. Ф. Сухова за участие в обсуждении работы и полезные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аулов В. А., Сухов Ф. Ф., Словохотова Н. А., Каргин В. А. Высокомолек. соед. Е, 1970, т. 12, № 10, с. 757.
2. Blake A. E., Charlesby A., Randle K. J. Polymer Letters, 1973, v. 11, № 3, p. 165.
3. Blake A. E., Charlesby A., Randle K. J. J. Phys. D, 1974, v. 7, № 5, p. 759.
4. Ieda M., Sawa G., Nakamura S. Japan. J. Phys., 1975, v. 14, № 10, p. 1603.
5. Suzuki Y., Yasuda K., Mizutani T., Ieda M. Japan. J. Appl. Phys., 1977, v. 16, № 8, p. 1339.
6. Nakafuku C., Takemura T. Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 1973, v. 10, p. 327.
7. Kajiyama T., Okada T., Sakoda A., Takayanagi M. J. Macromolec. Sci. Phys., 1973, v. 7, № 3, p. 583.
8. Takayanagi M., Kajiyama T. J. Macromolec. Sci. Phys., 1973, v. 8, № 1-2, p. 1.
9. Stein R. S. J. Macromolec. Sci. Phys., 1973, v. 8, № 1-2, p. 29.
10. Зубов Ю. А., Чевалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1766.
11. Шулляк 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.
12. Аулов В. А., Зубов Ю. А., Мухамедов Г. И., Бакеев Н. Ф., Сухов Ф. Ф., Словохотова Н. А. Докл. АН ССР, 1975, т. 222, № 1, с. 136.
13. Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 2338.
14. Capraccio G., Crompton T. A., Ward I. M. J. Polymer Sci. Polymer. Phys. Ed., 1976, v. 14, № 11, p. 1641.
15. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 237 с.
16. Meinel G., Peterlin A. Polymer Letters, 1967, v. 5, № 8, p. 841.
17. Габараева А. Д., Шишkin Н. И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 628.
18. Шишkin Н. И. Механика полимеров, 1972, № 5, с. 787.
19. Вайсберг С. Э., Сичкарь В. П., Степанов В. Ф., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 11, с. 2577.
20. Suzuki Y., Yasuda K., Mizutani T., Ieda M. Japan. J. Appl. Phys., 1977, v. 16, № 11, p. 1929.

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

Поступила в редакцию  
10.X.1983

#### INFLUENCE OF STRETCHING ON HIGH-TEMPERATURE RADIO THERMOLUMINESCENCE OF POLYETHYLENE

*Aulov V. A., Zubov Yu. A., Bakеev N. F.*

#### Summary

The change of the shape of radiothermoluminescence (RTL) curve above room temperature under uniaxial stretching of PE having various MM has been studied. The intensity of RTL is increased exponentially with increase of degree of stretching  $\lambda$  at  $\lambda > 10$ . Annealing of stretched PE results in decrease of RTL intensity beginning with 330-340 K. This behaviour correlates with the change of modulus of elasticity under stretching and annealing of PE. An increase of intensity of RTL is assumed to be related with increasing of amount of maximally straightened parts of molecules in the trans-conformation binding the neighboring crystallites. Such fragments work as bridges through which the transfer of charge or energy of excitation between separated regions of a polymer proceeds and as a result the intensity of the glow is increased.