

УДК 541.64:535.77

© 1991 г. В. А. Аулов

**ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИМЕРОВ, ОБЛУЧЕННЫХ
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И ВЫСОКОМ
ДАВЛЕНИИ**

Исследовано влияние давления до 2,3 ГПа на термoluminesценцию облученных при комнатной температуре ПЭ, ПП и ПТФЭ. Термoluminesценция облученных без давления полимеров представляет собой слабое свечение выше 300 К с максимумом при 330–350 К. Облучение под давлением приводит к росту интенсивности и снижению температуры этого максимума. Смещение максимума продолжается до достижения им положения фазового или релаксационного перехода (~300 К для ПТФЭ, 255 К для ПП и 225 К для ПЭ), после чего температура максимума не меняется, а его интенсивность начинает падать. С ростом давления начальный участок кривой термoluminesценции продолжает смещаться в сторону низких температур, приводя к образованию еще двух-трех максимумов в интервале 150–200 К при давлении >1,7 ГПа. Появление максимумов термoluminesценции после облучения при комнатной температуре под давлением означает, что во время облучения температура релаксационного перехода полимера была выше температуры облучения, характерная для него молекулярная подвижность заторможена давлением и заряды получили возможность стабилизироваться. Различия между полимерами в количестве максимумов термoluminesценции и скорости смещения начального участка кривой с ростом давления связаны с разницей величин свободного объема и сжимаемости.

Термoluminesценцию (ТЛ) полимеров наблюдают обычно после облучения при низкой температуре. При этом большинство исследователей считает, что рекомбинация зарядов, приводящая к свечению, стимулируется ускорением диффузии зарядов в интервалах релаксационных переходов, с чем и связана корреляция между положениями максимумов ТЛ и релаксационных переходов. В то же время хорошо известно, что положение релаксационных переходов зависит от приложенного давления, поскольку оно, уменьшая величину свободного объема, затормаживает молекулярную подвижность. В этой связи интересно было исследовать влияние давления на ТЛ полимеров, причем целесообразно менять только один параметр – давление, оставляя неизменной температуру облучения, ибо изменение и температуры, и давления [1–3] усложняет анализ и интерпретацию экспериментальных результатов. С целью установления влияния давления на форму кривой ТЛ и определения барических коэффициентов положения релаксационных переходов в настоящей работе исследована ТЛ некоторых полимеров после облучения при комнатной температуре и высоком давлении.

Использовали линейный ПЭ с $M_w=3 \cdot 10^5$, полидисперсностью 3,5 и количеством разветвлений <1 на 1000 атомов С, ПЭВП марки «Marlex 5005», промышленные образцы ПЭ высокой и низкой плотности, ПП и ПТФЭ. Облучение проводили при комнатной температуре в приспособлении типа поршень – цилиндр с фиксацией давления гайкой. Величину давления определяли по усилию, создаваемому на поршне диаметром 4 и 10 мм. Трение между поршнем и цилиндром не учитывали. Полимеры под давлением выдерживали в течение 1 ч, облучали до дозы 15 кГр на γ -источнике мощностью 12 кГр/ч, охлаждали сразу после облучения в жидким азоте, давление сбрасывали и вынимали образцы из приспособления. В таком виде образцы хранили до разогрева, который проводили со скоростью 10 К/мин.

На рис. 1 представлены результаты, полученные для ПП. Видно, что облучение при комнатной температуре без давления приводит при нагревании к появлению слабого свечения выше 300 К с максимумом при

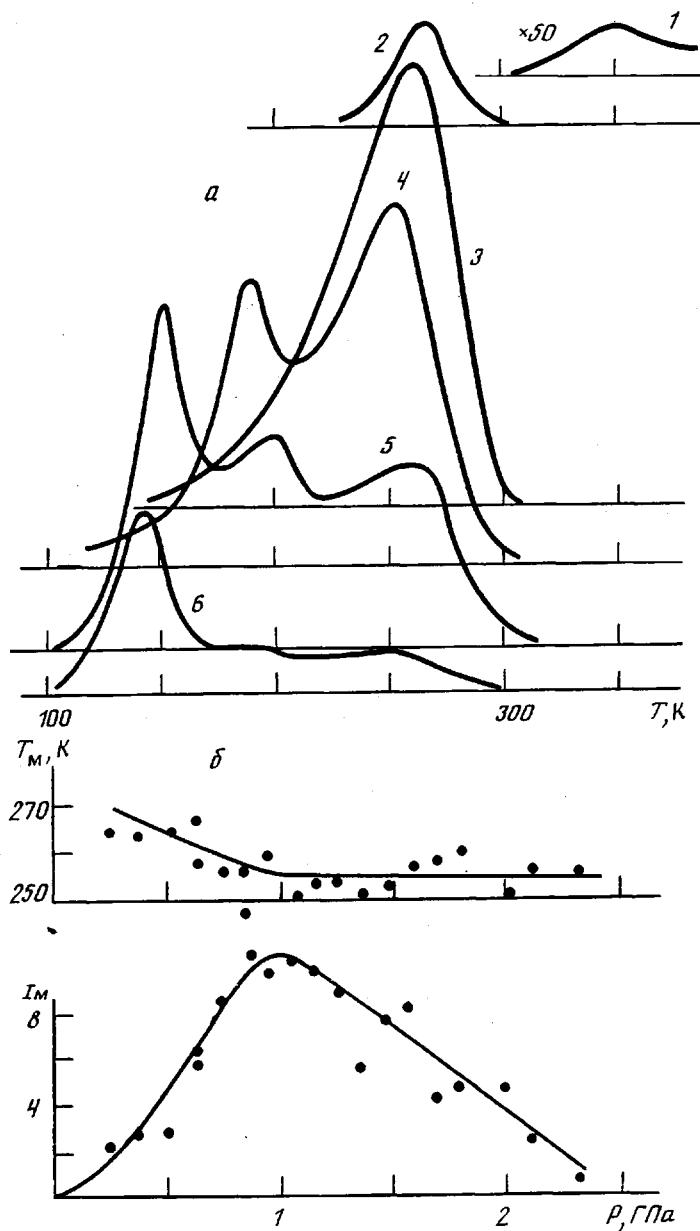


Рис. 1. Кривые ТЛ при облучении ПП при комнатной температуре и давлении 0 (1); 0,25 (2); 1,0 (3); 1,5 (4); 1,7 (5); 2,3 ГПа (6) (а) и зависимости T_m , I_m от давления при облучении (б)

~350 К. Увеличение давления при облучении ведет к росту интенсивности свечения I_m и снижению температуры максимума T_m . Эти изменения продолжаются до ~1,0 ГПа. При дальнейшем увеличении давления положение максимума не меняется, а его интенсивность уменьшается. Однако начальный участок кривой ТЛ по мере роста давления продолжает смещаться к низким температурам, приводя к образованию еще двух максимумов ТЛ (~200 и ~150 К). Таким образом, облучение ПП при комнатной температуре и давлении > 1,7 ГПа приводит к появлению ТЛ в интервале 100–300 К с тремя максимумами. Следует подчеркнуть характерную черту для всех максимумов ТЛ и всех исследованных полимеров — после достижения наибольшей величины интенсивность начинает падать с увеличением давления, в то время как его положение остается неизменным.

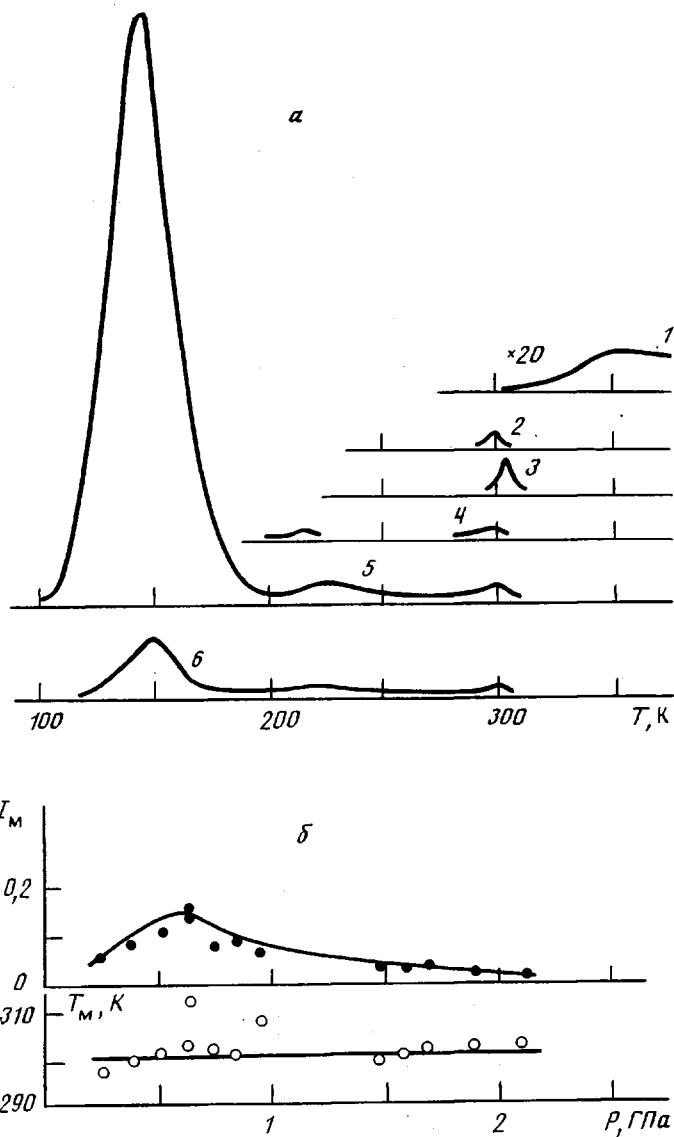


Рис. 2. Кривые ТЛ при облучении ПТФЭ при комнатной температуре и разных давлениях (обозначения кривых, как на рис. 1) (а) и зависимости T_m , I_m от давления при облучении (б)

Аналогичная картина наблюдается и для ПТФЭ (рис. 2). Правда, интенсивность его ТЛ намного меньше, поэтому проследить детально за всеми изменениями формы кривой ТЛ трудно. Тем не менее хорошо видно, что в использованном интервале давлений удается получить три максимума ТЛ (~ 300 К, в интервале 215–230 К и ~ 150 К). Как и в случае ПП, максимум при 300 К не меняет своего положения, в то время как его интенсивность с ростом давления после 0,6–0,7 ГПа начинает падать.

Как видно из рис. 3, поведение кривой ТЛ полиэтилена на начальном участке изменения давления при облучении мало отличается от поведения кривой ПП: максимум растет в интенсивности, а его температура снижается. Этот участок заканчивается при 1,3–1,5 ГПа, после чего положение максимума остается неизменным (225 К), а интенсивность начинает падать. С дальнейшим ростом давления начальный участок кривой ТЛ продолжает смещаться в сторону низких температур, приводя к появлению еще одного максимума, правда, в виде плеча около 180 К, которое даже при максимально больших использованных давлениях не выделяется в самостоятельный максимум.

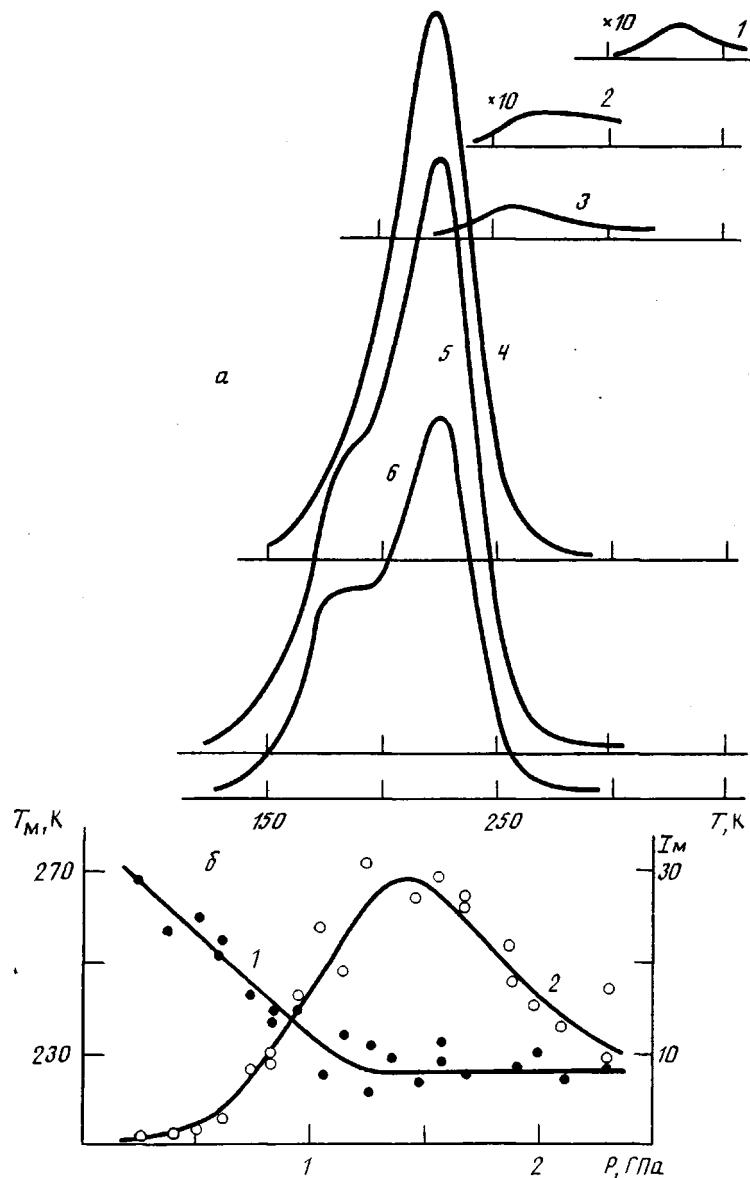


Рис. 3. Кривые ТЛ при облучении ПЭ при комнатной температуре и разных давлениях (обозначения кривых, как на рис. 1) (а) и зависимости T_m (1), I_m (2) от давления при облучении

На рис. 4 приведены зависимости положения начального участка кривой ТЛ ($I_u=0,1I_m$) от давления при облучении. Несмотря на довольно большой разброс, все же можно выделить по крайней мере два участка зависимости с различными наклонами как для ПЭ, так и для ПП. Численные значения наклона высокотемпературных прямолинейных участков ($0,094\pm 0,007$ и $0,08\pm 0,01$ К/МПа соответственно для ПП и ПЭ) близки для двух полимеров, однако при более низких температурах (более высоких давлениях) сильно различаются между собой ($0,05\pm 0,01$ и $0,020\pm 0,006$ К/МПа для ПП и ПЭ соответственно).

Анализ полученных результатов показывает, что все максимумы ТЛ, которые появляются после облучения полимеров при комнатной температуре и повышенных давлениях, расположены в интервалах известных фазовых и релаксационных переходов в полимерах. Так, максимум при 300 К для ПТФЭ расположен вблизи известных [4] фазовых переходов для данного полимера (294 и 303 К). Максимумы при 225 К для ПЭ и

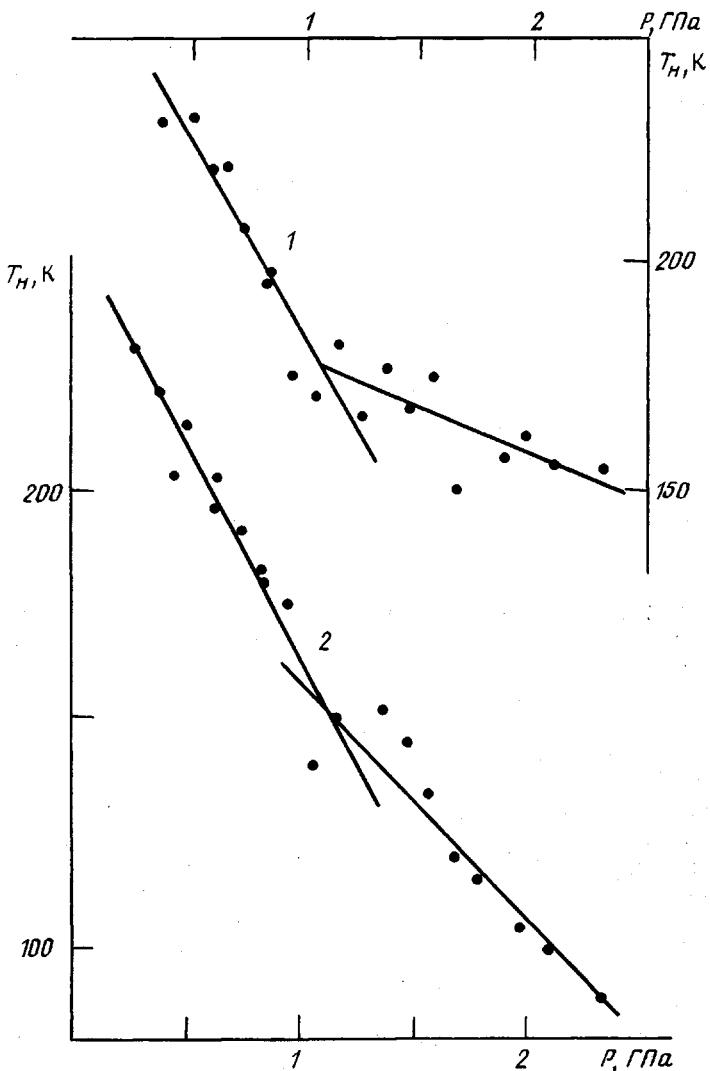


Рис. 4. Зависимости положения начального участка кривой ТЛ от давления при облучении при комнатной температуре для ПЭ (1) и ПП (2)

255 К для ПП расположены также вблизи известных релаксационных переходов для этих полимеров (температуры стеклования аморфных областей [5, 6]). Остальные максимумы связаны со вторичными релаксационными переходами, наблюдаемыми различными методами [5–7].

Появление максимума свечения при температуре перехода означает, что во время облучения температура этого перехода была выше температуры облучения, характерная для этого перехода молекулярная подвижность заторможена давлением, и заряды получили возможность стабилизироваться при температуре облучения (при комнатной температуре в данном случае). Поскольку затормаживание движения происходит только за счет давления, т. е. за счет уменьшения свободного объема, то естественно предположить, что различия в поведении между полимерами связаны с различиями в сжимаемости. Действительно, сжимаемость минимальна у ПЭ, максимальна — у ПТФЭ, а ПП занимает промежуточное положение [8]. Кроме того, температуры стеклования увеличиваются в ряду ПЭ < ПП < ПТФЭ, что влечет за собой и разную величину свободного объема в стеклообразном состоянии [9] (у ПЭ он минимален, а у ПТФЭ — максимальен). Именно различия в свободных объемах в стеклообразном состоянии исследованных полимеров приводят к различиям

сжимаемости и далее к разнице барических коэффициентов смещения свечения в сторону низких температур и в конечном итоге к различной форме кривых ТЛ после облучения при высоких давлениях.

Увеличение давления приводит к затормаживанию движения определенного участка в спектре молекулярных движений данного релаксационного перехода. Иными словами, происходит механическое стеклование определенного участка в спектре молекулярных движений. С ростом давления ширина этого участка увеличивается. Этим объясняется рост интенсивности и снижение температуры максимума ТЛ. Однако как только участок заторможенного движения достиг максимума в спектре, снижение температуры максимума ТЛ прекращается. Как следует из полученных в работе результатов, все релаксационные переходы ведут себя подобным образом.

Что касается уменьшения интенсивности максимума ТЛ после определенного уровня давления, то здесь можно высказать предположение, что оно связано с увеличением плотности полимера, т. е. с уменьшением расстояния между соседними молекулами, что облегчает межмолекулярную передачу заряда (как электрона, так и дырки), т. е. ускоряет диффузию зарядов с последующей рекомбинацией. Таким образом, приложение давления при облучении имеет следствием два конкурирующих процесса: с одной стороны, число стабилизированных зарядов растет за счет заторможения молекулярных движений, а с другой — эффективность стабилизации падает за счет увеличения подвижности зарядов, обусловленного увеличением вероятности межмолекулярной передачи заряда с последующей рекомбинацией. Как только первый из этих процессов резко замедляется после достижения максимума в спектре времен релаксации, сразу проявляется второй процесс, и интенсивность максимума ТЛ начинает падать. При такой интерпретации ясно, почему прекращение смещения максимума ТЛ и достижение наибольшей его интенсивности в зависимости от давления совпадают.

Как видно из рис. 2, б, интенсивность максимума ТЛ при 300 К для ПТФЭ начинает уменьшаться при давлении $>0,6$ – $0,7$ ГПа, что соответствует давлению перехода при комнатной температуре в более плотную фазу [10]. Кстати, этот переход отражается и на стабилизации радикалов [11]: радиационно-химический выход радикалов под давлением выше 0,7 ГПа быстро падает.

Можно высказать предположение также о том, что регистрируемая в настоящей работе ТЛ полностью обусловлена зарядами, стабилизованными в аморфных областях полимера, поскольку все воздействие на кристаллические области упруго исчезает при снятии давления в жидким азоте.

Таким образом, приложенное при комнатной температуре давление приводит к затормаживанию движений сегментов в полимерах тем более мелких, чем выше давление. Физически это означает, что температура стеклования полимера или другого релаксационного или фазового перехода стала выше температуры облучения и заряды получили возможность стабилизироваться при облучении. Последующее охлаждение в жидким азоте облученного под давлением полимера и снятие давления не приводят к гибели стабилизированных зарядов, так как теперь молекулярная подвижность выморожена. Гибель зарядов происходит при нагревании в интервалах релаксационных и фазовых переходов. Особо следует отметить, что освобождение и рекомбинация зарядов происходят вследствие размораживания диффузии зарядов (лимитирующая стадия). Непосредственный тепловой выброс электрона из ловушки исключен, поскольку при облучении полимер находился при комнатной температуре, т. е. выше температуры всех появляющихся максимумов ТЛ. Мелкие ловушки, из которых был бы возможен выброс электронов термически, просто пусты. Иными словами, предложенная в работе методика позволяет регистрировать ТЛ, обусловленную рекомбинацией стабилизированных электронов в ловушках глубиной выше определенного значения, которое зависит от температуры облучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клиншпонт Э. Р., Кирюхин В. П., Милинчук В. К. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 279. № 4. С. 924.
2. Milinchuk V. K., Klinshpont E. R., Kiryukhin V. P. // Radiat. Phys. Chem. 1986. V. 28. № 3. P. 331.
3. Астахов Е. Ю., Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 702.
4. Rodriguez E. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 3. P. 4049.
5. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Боера Р. Ф. М., 1968. С. 384.
6. Boyer R. F. // Rubber Chem. and Technol. 1963. V. 36. № 5. P. 1303.
7. Привалко В. П. // Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984. С. 156.
8. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низкой температуре. М., 1977. С. 180.
9. Ямпольский Ю. П., Шишацкий С. М. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 5. С. 1191.
10. Bhateja S. K., Rae K. D. // J. Macromolec. Sci. C. 1975. V. 13. № 1. P. 77.
11. Милинчук В. К., Кирюхин В. П., Клиншпонт Э. Р. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 1. С. 149.

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

Поступила в редакцию
02.10.89

V. A. Aulov

THERMOLUMINESCENCE OF POLYMERS IRRADIATED AT ROOM TEMPERATURE AND UNDER HIGH PRESSURE

Summary

Influence of the pressure up to 2.3 GPa on thermoluminescence of PE, PP and PTFE irradiated at room temperature has been studied. Thermoluminescence of polymers irradiated without pressure is a slight glow above 300 K with a maximum at 330-350 K. Irradiation under pressure results in increase of intensity and decrease of temperature of this maximum. The maximum is displaced down to the position of the phase or relaxational transitions (~300 K for PTFE, 255 K for PP, 225 K for PE), then temperature of the maximum becomes constant and its intensity begins to fall. With increase of pressure the initial part of the luminescence curve continues to displace in the low temperatures region resulting in formation of additional 2-3 maxima in the 150-200 K range for pressure above 1.7 GPa. The appearance of thermoluminescence maxima after irradiation at room temperature under pressure points out that for irradiation below the relaxational transition temperature the molecular mobility is retarded by pressure, and charges are stabilized. The different number of maxima and different rates of displacement of the initial part of the curve with increase of pressure are related with the difference in the values of the free volume and compressibility for different polymers.