

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ФИЗИКО-
ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А. Ф. ИОФФЕ РАН

На правах рукописи

ЛЕБЕДЕВ ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ
НАНОСЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук

Научный руководитель:

к ф.-м. н., с. н. с. **Мясникова Любовь Петровна**

Санкт-Петербург, 2011 г.

Содержание

Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	8
1.1. Надмолекулярная структура частично-кристаллических полимеров.....	8
1.1.1. Закономерности образования молекулярных кристаллов.....	9
1.1.2. Иерархия надмолекулярных структур.....	11
1.1.3. Сферолиты.....	17
1.1.4. Фибриллы.....	18
1.1.5. Кристаллизация в сдвиговых полях.....	19
1.1.6. Кристаллизация при синтезе.....	21
1.1.7. Структура поверхности.....	23
1.1.8. Методы исследования надмолекулярной структуры.....	26
1.2. Методы исследования поверхности.....	28
1.3. Релаксационные переходы в полимерах.....	38
1.3.1. Агрегатные состояния полимеров.....	38
1.3.2. Общие сведения о кинетике релаксационных процессов.....	42
1.3.3. Релаксационные переходы в ПЭ.....	43
1.3.4. Релаксация в приповерхностных слоях.....	49
1.4. Метод термолюминесценции.....	50
1.4.1. Общие сведения.....	50
1.4.2. Особенности радиотермолюминесценции высокомолекулярных соединений.....	52
1.4.3. Радиолиз высокомолекулярных соединений.....	53
1.4.4. Электронные ловушки в полимерах.....	56
1.4.5. Кинетика радиотермолюминесценции полимеров.....	57
1.4.6. Электронные переходы в молекулах. Люминесценция.....	60
1.4.7. Радиотермолюминесценции предельных углеводов.....	63
1.4. Взаимодействие низкотемпературной плазмы с полимерами.....	74

Постановка задачи.....	81
Глава 2. Объекты и методики исследования.....	83
2.1. Объекты исследования.....	83
2.2. Исследование морфологии поверхности с использованием сканирующей электронной микроскопии.....	88
2.3. Нанолюминограф. Устройство и принцип работы.....	88
2.4. Инфракрасная Фурье-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения.....	91
2.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	92
2.6. Динамический механический анализ.....	94
Глава 3. Обсуждение результатов.....	97
3.1. Влияние надмолекулярной структуры на молекулярную подвижность в приповерхностных слоях насыщенных углеводов.....	97
3.1.1. Общие закономерности кривых свечения пленок ПЭ, полученных кристаллизацией из расплава.....	97
3.1.2. Активные центры высвечивания.....	103
3.1.3. Возможная модификация приповерхностного слоя при воздействии низкотемпературной плазмы.....	109
3.1.4. Концентрация активных центров (ловушек, участвующих в люминесценции).....	111
3.1.5. Возможные области стабилизации зарядов в исследуемых образцах.....	113
3.1.6. Электронные ловушки в ПЭ. Связь между глубиной ловушки и молекулярной подвижностью.....	126
3.1.7. Энергия активации термолюминесценции.....	132
3.1.8. Молекулярная подвижность.....	135
3.1.9. Особенности изотермической люминесценции.....	139
3.1.10. Заключение.....	143

3.2. Молекулярная подвижность в приповерхностных нанослоях реакторных порошков СВМПЭ, полученных при различных условиях синтеза.	143
3.2.1. Молекулярная подвижность в приповерхностных слоях реакторных порошков СВМПЭ и ее влияние на способность частиц к коалесценции.....	146
3.2.2. Влияние молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях реакторных порошков СВМПЭ на процесс гелеобразования.	162
3.2.3. Заключение.....	167
3.3. Результаты сравнительного исследования молекулярной подвижности в приповерхностных слоях и объеме образцов.....	169
3.3.1. Пленки, полученные кристаллизацией из расплава.....	169
3.3.2. Реакторный порошок сверхвысокомолекулярного ПЭ.....	172
3.3.3. Заключение.....	174
Основные результаты работы.....	175
Список литературы.....	177

Список принятых сокращений

ПЭ – полиэтилен

НМС – надмолекулярная структура

КСЦ – кристаллы со складчатыми цепями

КВЦ – кристалл с выпрямленными цепями

ММР – молекулярно-массовое распределение

СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен

ДМЭ – дифракция медленных электронов

ЭОС – электронная оже-спектроскопия

СПЭ – спектроскопия потерь энергии

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

УФЭС – ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия

СИР – спектроскопия ионного рассеяния

ВИМС – вторичная ионная масс-спектрометрия

НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение

СЭМ – сканирующая электронная спектроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

ПИТЛ – плазмоиндуцированная термолюминесценция

НТП – низкотемпературная плазма

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

РТЛ - радиотермолюминесценция

ДМА – динамический механический анализ

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ЛПЭ - линейная передача энергии

ПЭНП - полиэтилен низкой плотности

Введение.

Известно, что свойства поверхности и приповерхностных слоев твердых тел существенно отличаются от свойств объема тела и во многом определяют его поведение в полях различной природы (тепловых, механических, электромагнитных).

В настоящее время физика поверхности твердых тел является интенсивно развивающейся отраслью. Причиной повышенного внимания к явлениям и процессам на поверхности и в приповерхностных слоях твердых тел является использование в современной биофизике, микроэлектронике, триботехнике и других областях науки и техники наноразмерных объектов с высоким соотношением «поверхность/объем», которые проявляют принципиально новые физические свойства. Поэтому исследование разнообразных электронных, атомных и молекулярных процессов, происходящих на поверхности и в приповерхностных слоях твердых тел, является актуальной задачей.

Понимание особенностей поверхностной структуры и молекулярной подвижности оказалось особенно важным и для такой задачи, как получение сверхпрочных и сверхвысокомолекулярных материалов из полимеров, в частности, для получения сверхпрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом, как «сухого», так и гель-формования.

Кроме того, в последнее время значительно расширилась сфера применения сверхвысокомолекулярного полиэтилена. В частности, за счет успехов плазмохимии и радиационной химии появилась возможность придавать изделиям из полиэтилена особые свойства, что привело к возможности их использования в качестве компонентов суставных протезов, в полимерных сетчатых эндопротезах, для триботехнических покрытий и др.

В настоящее время в физике поверхности уделяется повышенное внимание структуре поверхности, ее химической активности и электрическим свойствам, тогда как вопросу о молекулярной динамике в приповерхностных слоях посвящено ограниченное количество работ, а ведь именно молекулярная подвижность определяет релаксационные свойства и, следовательно, является фактором, определяющим изменение структуры тела при изменении внешних условий. Помимо этого именно молекулярная подвижность ответственна за такие важные свойства полимерной поверхности как способность к диффузии, адгезии или формированию химических связей на интерфейсе.

Основной целью данной работы поэтому было выявление взаимосвязи молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях полимеров с типом и характеристиками их надмолекулярной структуры.

В задачи работы входило:

- Выяснение влияния различных типов надмолекулярных структур, формирующихся при кристаллизации, на молекулярную подвижность в приповерхностных нанослоях полимеров.
- Изучение молекулярной подвижности в приповерхностных слоях реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных непосредственно в процессе суспензионного синтеза.
- Выявление различия между молекулярной подвижностью в приповерхностных слоях и в объеме полимера.
- Оценка изменения молекулярной подвижности в приповерхностных слоях реакторных порошков в результате воздействия механических и тепловых полей.

Глава 1. Литературный обзор.

1.1. Надмолекулярная структура частично-кристаллических полимеров.

Полимеры, состоящие из одинаковых по своему химическому строению макромолекул, могут сильно различаться по свойствам. Такое различие в свойствах обусловлено тем, что кроме взаимного расположения атомов в макромолекуле на свойства тела влияет взаимная упаковка и расположение в нем макромолекул. Из-за различных сил межмолекулярного взаимодействия в теле формируются агрегаты из макромолекул, образующие надмолекулярную структуру (НМС).

Представления о надмолекулярных структурах прочно вошли в физику полимеров. Они базируются на данных многих методов исследования, позволяющих фиксировать в объеме полимера наличие областей разной степени упорядоченности, размеры которых существенно превышают поперечные размеры отдельных макромолекул конкретного полимера и определяют физическую структуру полимеров. Размеры этих областей колеблются от единиц нанометров до микрон и миллиметров.

В настоящем обзоре мы ограничимся рассмотрением образования НМС в гибкоцепных кристаллизующихся полимерах. Для таких полимеров в конденсированном состоянии характерно сосуществование двух фаз – упорядоченной фазы, характеризующейся дальним порядком, и неупорядоченной фазы, имеющей только ближний порядок. Именно специфика кристаллизации полимеров, обусловленная возникновением зародышей кристаллизации в различных участках макромолекулярной цепи, приводит к образованию частично-кристаллического состояния.

1.1.1. Закономерности образования молекулярных кристаллов.

Известно что, кристаллизация гибкоцепных полимеров из невозмущенных расплавов и растворов происходит со складыванием цепей и образованием ламелей из складчатых кристаллитов (КСЦ), которые соединяются друг с другом сегментами молекулярных цепей, одновременно принявших участие в кристаллизации соседних ламелей (т.н. проходными молекулами). Предположение о складывании цепей при кристаллизации впервые было высказано Келлером [1] на основании анализа дифракции электронов от монокристаллов ПЭ, полученных при кристаллизации ПЭ (с молекулярной массой 100 тыс. г/моль) – из разбавленного раствора в ксилоле. Поскольку толщина монокристаллов, выращенных из ПЭ с длиной цепи более 1000 нм, не превышала 10-20 нм, а молекулярные цепи, согласно картине электронной дифракции были ориентированы перпендикулярно монокристаллическим пластинам, то предположение о складывании молекулярных цепей в кристалле наподобие гармошки было единственным объяснением этого факта. Простейшие монокристаллы полимеров представляют собой плоские пластинки (ламели) часто ромбовидной формы толщиной около 10 нм и размером сторон пластины до 1 мкм. Причем в единичных монокристаллах поверхность складок составляет ~ 15-20% от толщины ламелей.

Одно из фундаментальных свойств кристаллических ламелей – зависимость длины складки l от $T_{кр}$, а точнее от степени переохлаждения ΔT . Чем меньше ΔT , тем больше l . Если кристаллизацию ведут изотермически, все кристаллы имеют одинаковую толщину.

Зависимость $l=f(T_{кр})$ лежит в основе двух теорий кристаллизации [2] полимеров, основные выводы которых удовлетворительно согласуются с данными экспериментов: это термодинамическая [3] и кинетическая [4, 5] теории. В первой рассчитывают гиббсову энергию полимерной цепи, находящейся в кристаллической решетке, в виде функции длины цепи и внутри- и межмолекулярных сил. Установлено что при некотором конечном

числе N^* атомов основной цепи в сегменте существует минимум гиббсовой энергии. Длина такого сегмента, зависящая от температуры, термодинамически устойчива; она определяет длину кристалла, причем одним из возможных способов ограничения длины кристалла (хотя этого теория и не требует) может быть складывание цепи.

Кинетическая теория также базируется на расчетах гиббсовой энергии системы, однако, предполагается, что увеличение периода складывания возможно при любой температуре ниже T_{nl} , при которой молекулы обладают достаточной подвижностью, в том числе и при $T_{кр}$. По кинетической теории образование складки происходит через образование первичного зародыша (скорость зародышеобразования зависит от степени переохлаждения). Критическая (устойчивая) длина зародыша, отвечающая состоянию с минимальной гиббсовой энергией, определяет длину складки.

Кинетическая теория не запрещает кристаллизацию с образованием кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ). Если какой-нибудь зародыш, образованный распрямленными цепями (мультимолекулярный зародыш), достигнет устойчивого размера, то в принципе на нем возможен рост КВЦ даже при тех условиях кристаллизации, при которых наиболее вероятно образование мономолекулярных складчатых зародышей. Вероятность образования мультимолекулярного зародыша повышается тогда, когда макромолекулы очень однородны по длине.

Толщина ламелей l по кинетической теории дается выражением:

$$l = \frac{2\sigma_e T_{nl}^p}{\Delta h(\Delta T)} + \delta l \quad (1)$$

где σ_e - гиббсова энергия складчатой поверхности: $\sigma_e = \sigma_{e0} + q/2A_0$, где σ_{e0} примерно равно σ , а σ - энергия боковой поверхности; q - работа по образованию складки; A_0 - эффективное поперечное сечение цепи; Δh - удельная энтальпия теплоты плавления; T_{nl}^p - равновесная температура

плавления (по определению Флори это температура плавления бесконечного кристалла);

$$\delta l = \frac{kT}{2b_0\sigma} \left[\frac{4\sigma/a_0 - \Delta f}{2\sigma/a_0 - \Delta f} \right] \quad (2)$$

где $\Delta f = \Delta h(\Delta T / T_{nl}^P)$; a_0 – ширина молекулы; b_0 – толщина слоя; $a_0 \approx b_0$.

Согласно теории, толщина полимерных ламелей от молекулярной массы в явном виде не зависит, но ее влияние сказывается через ΔT , которое при одной и той же температуре кристаллизации различно для полимеров с разными молекулярными массами.

Образование областей дальнего порядка в кристаллизующихся полимерах за счет параллельной укладки полностью выпрямленных макромолекул маловероятно, хотя, при определенных условиях (например, при повышенном давлении [6]), кристаллизация с образованием КВЦ возможна.

1.1.2. Иерархия надмолекулярных структур.

Обычно в образовании кристаллических областей (кристаллитов) принимают участие лишь небольшие регулярные участки макромолекул, длина которых не превышает сотен ангстрем. Атомы в кристаллитах располагаются в строго трехмерном порядке. Тип и параметры кристаллической решетки определяют обычно по угловому положению рефлексов в большеугловых рентгенограммах полимера, а размеры кристаллитов по их уширению. Исследуемый в данной работе ПЭ кристаллизуется чаще всего с образованием орторомбической решетки (рис. 1). Размеры равновесной элементарной ячейки: $a=7.40 \text{ \AA}$, $b=4.93 \text{ \AA}$, $c=2.54 \text{ \AA}$. Однако в определенных условиях ПЭ может кристаллизоваться не в орторомбической, а в моноклинной или триклинной фазе. Последние стабильны только под напряжением и наблюдаются, например, при холодной вытяжке ПЭ [7] или в реакторных порошках,

синтезированных при низкой температуре [8]. Плоскостями складывания для орторомбического ПЭ являются плоскости (110) и (100).

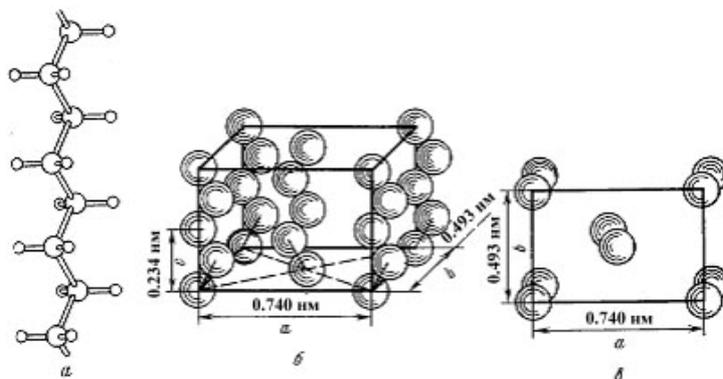


Рисунок 1. Конформация цепи (а) и расположение цепей в кристаллографической ячейке полиэтилена (б); в – проекция решетки на плоскость (аб).

Для полимерных кристаллитов характерна высокая степень дефектности, обусловленная как нарушениями регулярности, вызванными тепловым движением, так и нарушениями дальнего порядка, специфическими для полимеров: концы макромолекул, нарушения химической структуры и т. д.

Из кристаллитов состоят кристаллические пластинки (ламели), образующие «мозаику». Схематически строение ламелей показано на рис.2. Доля объема полимера, занятая ламелями, может меняться в широких пределах в зависимости от условий кристаллизации и строения макромолекулы. Остальная доля объема занята макромолекулами или сегментами макромолекул, не включенными в кристаллит и не образующими упорядоченных структур. Переход от кристаллита к неупорядоченной области происходит не скачкообразно, а постепенно через ряд промежуточных форм упорядоченности.

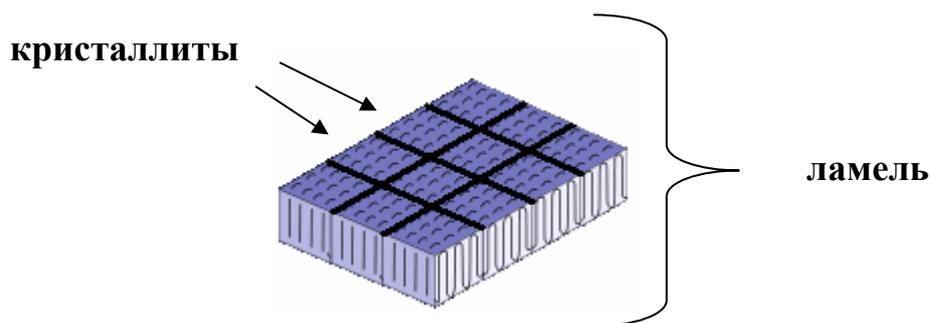


Рисунок 2. Схематическое изображение ламели, состоящей из кристаллитов.

Размеры неупорядоченной области, поверхности складок и межламеллярного пространства могут сильно варьироваться в зависимости от условий кристаллизации [9]. Это было показано совместными исследованиями с использованием большеугловой рентгеновской дифракции, малоугловой рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. В единичных монокристаллах поверхность складок составляет $\sim 15 - 20\%$ от толщины ламелей, тогда как в блочных образцах эти размеры зависят от степени кристалличности образца.

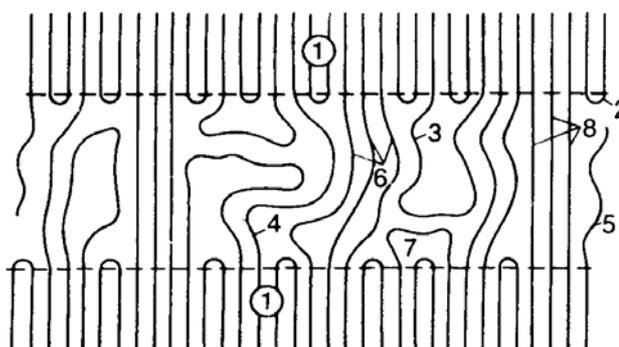


Рисунок 3. Строение неупорядоченной области полиэтилена: 1 - кристаллический сердечник, 2 - регулярная складка, 3, 7 - нерегулярные складки с разной степенью свернутости (свободные петли), 4, 6 - проходные ненапряженные молекулы с разной степенью свернутости, 5 - конец молекулы, 8 - напряженные проходные молекулы.

В неупорядоченной области доля объема, занятого макромолекулами, по отношению к доле объема, не занятого макромолекулами, значительно ниже, чем в упорядоченных областях, и это приводит к различию в плотностях неупорядоченной и упорядоченной областей $\Delta\rho\approx 15\%$. Для ПЭ, согласно работам [10, 11], неупорядоченные межламеллярные прослойки имеют строение, схематически показанное на рисунке 3.

Взаимное расположение кристаллитов и неупорядоченных областей зависит от концентрации раствора, скорости испарения растворителя, скорости охлаждения расплава. Все это определяет надмолекулярную структуру полимера. При кристаллизации из раствора полимера с концентрацией менее 0,01% растут монокристаллы (рис. 4), с большей концентрацией ($\sim 0.1\%$) – дендриты (рис.5) [4]. При кристаллизации из невозмущенных расплавов образуются ламели (рис.6) или сферолиты (рис.7).

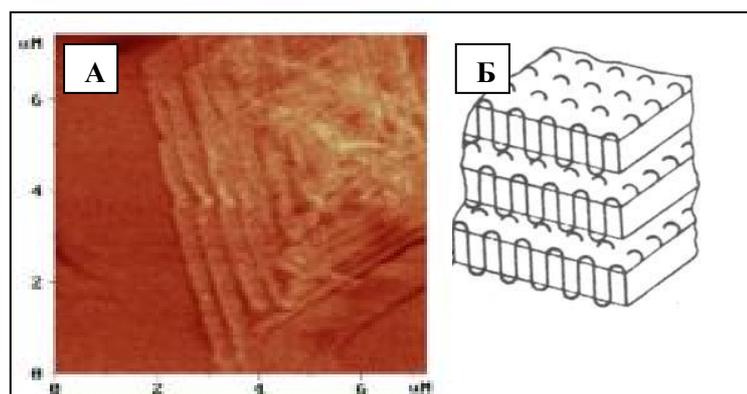


Рисунок 4. Монокристалл ПЭ (А – микрофотография, полученная на микроскопе атомных сил, Б – схема строения).

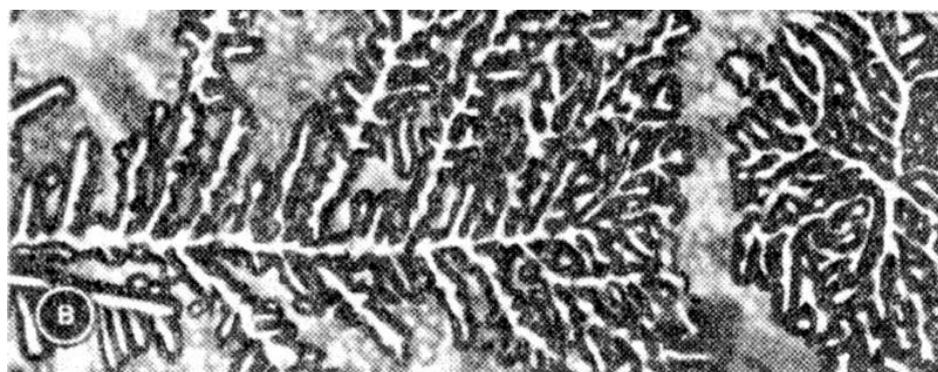


Рисунок 5. Дендрит полиэтилена.

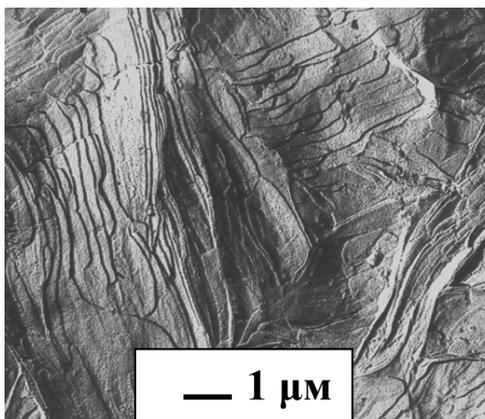


Рисунок 6. Микрофотография полиэтиленовой пленки, закристаллизованной из расплава. На микрофотографии видны стопки ламелей.

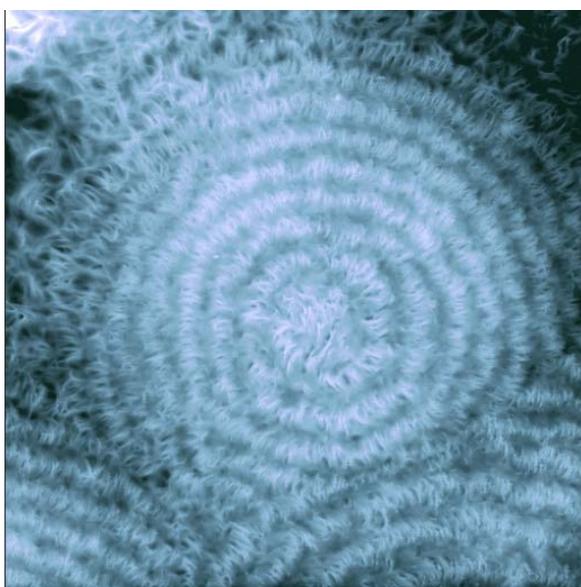


Рисунок 7. Кольцевой сферолит полиэтилена.

Ламеллярные пластины наблюдаются не только при выращивании монокристаллов из очень разбавленных растворов, но также при кристаллизации из растворов с большей концентрацией, образующих при охлаждении гели (рис. 8). В гель-закристаллизованных образцах, также как и в монокристаллах, преобладают регулярные складки, когда молекула, выйдя из кристалла по одной кристаллографической плоскости, возвращается в кристалл по соседней плоскости по кратчайшему расстоянию (т.н. adjacent re-entry). В отличие от монокристаллов, гель-образцы представляют собой наложение

гораздо большего количества ламеллярных пластин, связанных некоторым количеством проходных цепей (рис. 8, схема). Толщина таких образцов может быть какой угодно – от нескольких микрон до нескольких мм.

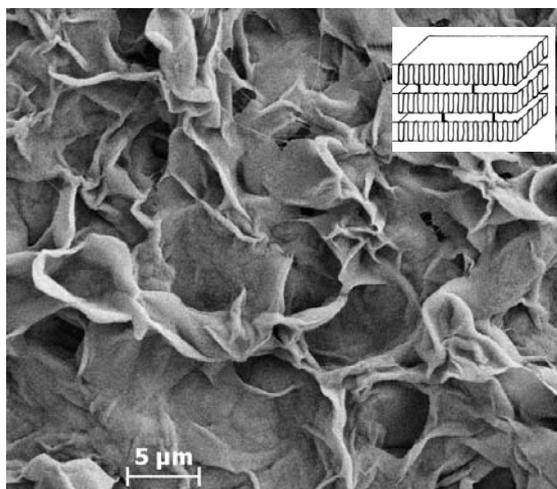


Рисунок 8. Микрофотография гель-закристаллизованного образца.

В ламелях, выращенных из расплавов, складки далеки от совершенства. Молекула вышедшая из кристалла, может вернуться в него совсем не по соседней кристаллографической плоскости, а по плоскости, далеко отстоящей от первой, или не вернуться в кристалл вовсе. Поверхность единичной блочной ламели напоминает «распределительный щит» у телефонисток на старых телефонных станциях. Сосуществование ламелей в блоке дает картину структуры, приведенную выше (рис. 3).

1.1.3. Сферолиты.

При кристаллизации из невозмущенных концентрированных растворов и вязких расплавов (т.е. при кристаллизации расплава с большим переохлаждением) чаще всего образуются сферолиты (рис. 8), являющиеся структурами более высокого ранга, чем кристаллиты и ламели.

Сферолитами называют поликристаллические структуры, обладающие симметрией относительно центра, который обычно является центром сферолитизации. Сферолит образован симметричными структурами,

называемыми лучами. Практически все наблюдаемые типы сферолитов (фибриллярные, кольцевые и др.) состоят из ламелей, хотя и отличающихся по своему внешнему виду. В частности, так называемые фибриллярные сферолиты также состоят из ламелей, только очень узких. Показано [12], что ширина лучей ламеллярных сферолитов определяется отношением коэффициента диффузии кристаллизующихся молекул к скорости роста лучей сферолитов. Это отношение зависит от температуры кристаллизации и молекулярно-массового распределения (ММР) полимера, и ширина луча может меняться от нескольких десятков ангстрем до нескольких микрон.

Наиболее хорошо сферолиты различимы при рассмотрении тонких пленок или срезов полимеров в оптическом микроскопе в поляризованном свете. Это связано с тем, что сферолитам присуща анизотропия оптических свойств из-за радиальной симметрии их строения. Показатели преломления света в радиальном и тангенциальном направлениях неодинаковы, различные области сферолита по-разному пропускают поляризованный свет, и в поляризованном свете видны типичные для сферолитов картины двулучепреломления. Наблюдаемая картина объясняется тем, что ориентация кристаллографических осей в сферолите непрерывно меняется по угловой координате. Этому соответствует такое же непрерывное изменение показателей преломления по отношению к плоскости поляризации падающего света. Это приводит к возникновению светлой круговой двулучепреломляющей области, пересеченной темной фигурой в форме мальтийского креста, плечи которого параллельны направлениям гашения падающего света. Такие сферолиты называют радиальными. В сферолитах радиального типа одна из осей кристаллографической решетки сохраняет постоянное направление по всем радиальным направлениям.

Кроме радиальных имеются также кольцевые сферолиты. Сферолиты кольцевого типа построены из пластинчатых кристаллов, ориентация которых непрерывно меняется вдоль радиуса сферолита. Поэтому направления

кристаллографических осей постепенно поворачиваются относительно радиуса, образуя правые или левые спирали. Изменение ориентации происходит в каждом радиальном направлении, что проявляется в возникновении картины чередующиеся темных и светлых колец.

Размеры сферолитов зависят от разности между температурой плавления и температурой кристаллизации, а также от наличия посторонних частичек, которые могут служить центрами сферолитизации. Чем с большим переохлаждением происходит кристаллизация, тем более мелкие сферолиты образуются. Размеры сферолитов могут изменяться от нескольких до сотен микрон [13].

1.1.4. Фибриллы

Другой структурой, более высокого ранга наблюдаемой во всех ориентированных полимерах, являются фибриллы – анизодиаметрические образования, ширина которых совпадает с поперечными размерами кристаллитов, а длина превышает ширину на несколько порядков. К образованию фибрилл приводит ориентационная вытяжка любой исходной неориентированной надмолекулярной структуры. При вытяжке складчатые кристаллиты в исходной НМС сначала наклоняются, а при достижении критического угла перекося молекулярные складки разгибаются, и молекулы кристаллизуются уже в другой топологической форме, в виде фибрилл. Идеальной структурой для ориентационного вытягивания являются гелеобразные кристаллизованные структуры. По длине фибриллы чередуются кристаллические и неупорядоченные участки, возникающие при перестроении исходной надмолекулярной структуры [4, 14]. Расстояние от одного кристаллита до начала другого составляет так называемый большой период, величина которого рассчитывается из углового положения малоуглового рефлекса по формуле Вульфа-Брэгга.

От упаковки молекул в неупорядоченных внутрифибриллярных промежутках в значительной степени зависят физико-механические свойства ориентированного полимерного материала.

1.1.5. Кристаллизация в сдвиговых полях.

Кристаллизация в текущем растворе. Как правило, любое сдвиговое течение, т. е. течение при наличии поперечного и продольного градиентов скоростей (γ_{\parallel} , γ_{\perp}), вызывает растяжение и вращение молекулярных клубков, находящихся в растворе. В текущем растворе компоненты сил, вызывающие растяжение и вращение, примерно одинаковы. Такое течение приводит лишь к искажению статистического клубка. Для больших молекулярных растяжений, определяющих характер зародышеобразования, необходимо, чтобы растягивающие компоненты тензора напряжения превышали ротационные. Кроме требований к соотношению компонент скоростей поля течения, для реализации устойчивого растяжения молекул очень важны молекулярные характеристики самого раствора, в частности время конформационной релаксации $\tau_{рел}$.

Степень растяжения молекулярных цепей в потоке зависит от баланса двух сил: трения, которое и разворачивает цепи, и упругой возвращающей силы K энтропийного происхождения. Количественная характеристика этого баланса – время конформационной релаксации $\tau_{рел}$, пропорциональное отношению f/K и $M^{1,5-2}$ (M – молекулярная масса, f – коэффициент трения). Показатель степени у M определяется межмолекулярным взаимодействием. Значение $\tau_{рел}$ выше для групп взаимодействующих молекул, чем для отдельных изолированных цепей.

Еще в 1965 г. Пеннингс с сотрудниками [15] провели опыты по кристаллизации полимеров в текущем растворе: поле течения полимерного раствора создавалось в узком промежутке между двумя цилиндрами путем вращения с небольшой скоростью внутреннего цилиндра. При перемешивании слабokonцентрированных растворов ПЭ в ксилоле (0,4 – 1 %) на внутреннем

цилиндре происходило осаждение твердого полимера в форме длинных фибрилл с как бы нанизанными на них ламеллярными слегка скрученными пластинками. Данная структура получила название «шиш-кебаб» [16]. Было найдено, что кристаллизация в виде КВЦ начинается при температуре примерно на 20°C выше, чем кристаллизация неперемешиваемого раствора. Собственно кебабы кристаллизуются только при охлаждении раствора до комнатной температуры. Схематично структура «шиш-кебаб» изображена на рисунке 9.

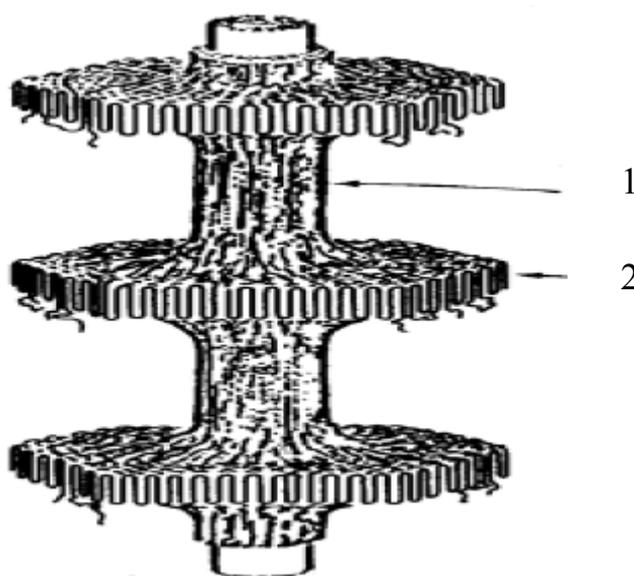


Рисунок 10. «Шиш-кебабная» структура. 1 – фибриллярная структура из вытянутых цепей («шиш»), 2 – ламеллярные складчатые образования («кебаб»).

Центральная нить – зародыш, на котором происходит рост кебабов, которые представляют собой изолированные ламели, не связанные с центральной нитью молекулами. В работах Келлера [17] было показано, что центральная нить состоит из микрошиш-кебабов. Об этом свидетельствует наличие продольной периодичности нити в 200-300 ангстрем. В центре этих микрошиш-кебабов существует центральная фибрилла диаметром примерно

100 ангстрем. Это и есть, по-видимому, фибриллярный кристалл, цепи в котором в основном выпрямлены.

Общие принципы разворачивания макромолекул в потоках справедливы, как для растворов, так и для расплавов полимеров. Однако между расплавом и раствором существуют некоторые различия. Во-первых, цепи в расплаве перепутаны в значительно большей степени, в результате чего резко возрастает время конформационной релаксации $\tau_{рел}$. Это означает, что для разворачивания цепей в этом случае нужны меньшие скорости деформации. Во-вторых, из-за более сильного перекрытия молекулярных клубков в расплаве их вращение не может происходить так свободно, как в растворе.

Надмолекулярные структуры, возникающие при кристаллизации расплава в условиях приложения к нему растягивающих усилий, были описаны Келлером [17]. Авторы предложили модель, по которой кристаллизация происходит в два этапа. На первом образуются стержнеобразные зародыши из КВЦ. На втором этапе на этих зародышах происходит эпитаксиальный рост ламелей со сложенными цепями.

1.1.6. Кристаллизация при синтезе.

Если процесс кристаллизации полимеров из расплавов и растворов, как из невозмущенного состояния, так и под воздействием различных механических полей, изучен достаточно хорошо и описан в большом количестве обзоров и монографий [4, 9, 15], то структурообразование полимеров в процессе синтеза исследовано недостаточно. К тому же, в большинстве публикаций условия синтеза не описываются, поскольку представляют собой коммерческую тайну. Несмотря на ряд экспериментальных данных, опубликованных к настоящему моменту в литературе, трудно составить цельную картину структурообразования при синтезе полиолефинов из-за огромного разнообразия каталитических систем, условий проведения синтеза, влияющих на структуру конечного продукта, и разных методов, использованных при ее исследовании.

К числу основных параметров синтеза влияющих на формирование НМС, нужно отнести: давление мономера, скорость его подачи, тип катализатора, температурный режим. Известно, что кристаллизация при синтезе происходит в условиях пространства, ограниченного соседними молекулами, а растущая молекула во время кристаллизации одним концом может оставаться закрепленной на частице катализатора. При этом важным параметром, влияющим на процесс кристаллизации является соотношение скорости полимеризации и скорости кристаллизации, что приводит к получению материалов, обладающих различными физическими свойствами.

В последние годы интерес к структуре насцентных полимеров, и в особенности, к строению насцентных частиц сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), заметно возрос в связи разработкой новых технологий получения изделий различного назначения, а также высокопрочных высокомодульных волокон непосредственно из продуктов синтеза полимеров (реакторных порошков), минуя стадии плавления или растворения.

Наиболее распространенным методом синтеза ПЭ в настоящее время является суспензионная полимеризация на гетерогенных Циглер-Наттовских нанесенных катализаторах и на металлоценовых катализаторах. Было показано, что размеры, форма и морфология индивидуальных частиц зависят от типа каталитической системы и температуры синтеза. Синтез на частицах катализатора коллоидных размеров и на растворимом Циглер-Наттовском катализаторе приводит к образованию 100-500-микронных частиц нерегулярной формы, состоящих из нодул с типичным размером 0.2-1 мкм, имеющих ламеллярную структуру. В то же время, синтез на нанесенных катализаторах может приводить к образованию субчастиц, состоящих, как из спиральных структур, так и из сложных ламеллярно-фибриллярных образований [18].

1.1.7. Структура поверхности.

Известно, что структура поверхности существенно отличается от структуры в объеме вещества. Различие в структуре приводит к различию в физических и химических свойствах поверхности и объема.

Под термином «поверхность» понимают несколько самых верхних атомных монослоев, то есть слой на границе раздела толщиной 10 \AA [19]. В современной физике поверхности, как правило, исследуют чистые на атомарном уровне поверхности монокристаллов, либо чистые поверхности, которые содержат атомы адсорбата, предварительно нанесенные на эти поверхности, в количествах контролируемых на атомном уровне. Однако также существенным вопросом остается строение приповерхностных слоев (толщиной до 1 \mu m) и образование на поверхностях пленок различной природы (окислов, осадков из атмосферы и др.), влияющих на свойства тела и его эволюцию.

Система в состоянии равновесия может быть охарактеризована величиной полной энергии, которая является однозначной функцией экстенсивных параметров: энтропии, объема и числа частиц (3):

$$E = TS - PdV + \mu N \quad (3)$$

При учете энергии поверхности системы в выражение для полной энергии добавляется так называемая «поверхностная энергия» - избыток энергии в тонком слое вещества у поверхности соприкосновения тел (фаз) по сравнению с энергией вещества внутри тела. Полная поверхностная энергия складывается из работы образования поверхности, т. е. работы, необходимой для преодоления сил межмолекулярного (или межатомного) взаимодействия при перемещении молекул (атомов) из объема фазы в поверхностный слой, и теплового эффекта, связанного с этим процессом. Одним из слагаемых поверхностной энергии является поверхностное натяжение. Для твердых тел его величина составляет 10^{-5} Дж/см^2 . Как известно, поверхностное натяжение возникает вследствие некомпенсированных сил действующих на атомы верхнего монослоя со

стороны кристалла. При этом для атомов верхнего поверхностного слоя характерно увеличение амплитуды тепловых колебаний. Такое поведение характерно для всех твердых тел, в том числе и высокомолекулярных. При этом увеличение амплитуды колебаний может приводить к изменению параметров элементарной ячейки и увеличению дефектности поверхностного слоя, что подтверждается, в частности, исследованиями тонкого (~ 10 нм) слоя на поверхности пленок ПЭ с помощью метода дифрактометрии рентгеновских лучей, падающих на поверхность под малыми углами [20].

Дефекты кристаллических решеток в значительной степени влияют на поверхностную энергию кристалла и его свойства. Известно, что точечные дефекты и их совокупности являются центрами адсорбции. Адсорбцией называют процесс выравнивания химических потенциалов между поверхностью и объемом, приводящий к изменению концентрации компонента на поверхности. Выступы, ребра, грани и вершины кристаллических решеток обладают значительным числом ненасыщенных химических связей, большой суммарной поверхностной энергией, являются центрами хемосорбции (химической адсорбции), возникающей в результате близкодействующих электростатических сил притяжения. А далекодействующие межмолекулярные силы, наоборот, увеличиваются по мере возрастания числа окружения соседей. Таким образом, центры физической адсорбции, в основном, находятся в трещинах, зазорах, впадинах.

Адсорбционные плёнки оказывают значительное влияние на поверхностную энергию кристалла. Поверхностно-активные вещества уменьшают поверхностную энергию кристалла, снижая его прочность. Влияние поверхностно-активных веществ на прочность кристалла открыто и изучено Ребиндером [21]. Эффект Ребиндера наблюдался также для частично кристаллических полимеров [22].

Адсорбционное взаимодействие на границе раздела фаз полимер-твердое тело приводит к изменению надмолекулярных структур граничных слоев. В работе [23] было обнаружено ингибирующее влияние твердой поверхности на

кристаллизацию полимеров в пристенных слоях. Авторами было проведено исследование влияния твердой поверхности на надмолекулярные структуры в сшитых полимерах (полиуретанах), применяющихся в качестве покрытий на различных подложках. Найдено, что характер надмолекулярных структур определяется типом подложки и зависит от густоты пространственной сетки полимера. В этой работе проведен послойный анализ надмолекулярных структур на разных удалениях от поверхности и показано, что по мере удаления от нее характер морфологии изменяется и наблюдается переход от мелкоглобулярной плотноупакованной структуры к крупноглобулярной структуре с агрегацией глобул. Влияние поверхности на надмолекулярные структуры распространяется на большое удаление от поверхности. Лишь на удалении более 160 мкм структура пленок, сформированных на твердой поверхности, становится аналогичной структуре пленки, сформированной на границе раздела полимер - воздух.

Адсорбционное взаимодействие на границе раздела фаз определяет адгезию полимеров к твердой поверхности. При этом следует говорить об адгезии в термодинамическом понимании, как о работе, необходимой для преодоления сил сцепления двух различных поверхностей. С этой точки зрения должна существовать определенная связь между адсорбцией полимера на твердой поверхности и его адгезией. При этом, так как в основе адгезии лежит возникновение межмолекулярных сил между двумя поверхностями, существенными факторами для возникновения сцепления являются площадь соприкосновения, и молекулярная подвижность на границе раздела фаз [24].

Строение поверхности также оказывает существенное влияние на структуру электронных уровней твердого тела. Например, в случае кристаллов ограничение периодичности (трансляционной симметрии) приводит к возникновению фундаментальных поверхностных состояний электронов. В ряде работ по электрическим свойствам полимеров также отмечается особенность строения электронных уровней в поверхностных слоях по

сравнению с объемом. Так, например, в работе [25] на основании измерения электролюминесценции от ПЭ, политетрафторилена и полипропилена изучается конфигурация электронных ловушек в поверхностных слоях, наличие которых, как известно [26], ответственно за электрическое старение.

А изучение молекулярной и надмолекулярной структуры в приповерхностных слоях полимеров в последние десятилетия приобретают особую актуальность в связи с интенсивным развитием технологий, в которых особую роль играют поверхностные свойства материала: получение сверхвысокопрочных высокомодульных волокон безрастворным методом (путем спекания реакторного порошка с последующей ориентационной вытяжкой спеченного полимера), производство компонентов искусственных суставов.), а также использование полимеров, как в качестве покрытий, так и в виде ультратонких пленок (например, в полимерных светодиодах).

1.1.8. Методы исследования надмолекулярной структуры.

Надмолекулярная структура изучается методами, которые можно условно разделить на две группы. К первой относятся визуальные методы: оптическая и электронная микроскопия, в которых для получения изображения используется длина волны гораздо меньше размеров структурных элементов [27]. Необходимо отметить, что при использовании большинства методов электронной микроскопии для блочных образцов получаемая с их помощью информация в первую очередь визуализует именно структуру поверхности исследуемых материалов. Для изучения структуры в объеме полимера используют просвечивающую электронную микроскопию и изучают срезы, или реплики с криосколов.

Ко второй группе относятся интерференционно-дифракционные методы: дифракция рентгеновских лучей, дифракция электронов, нейтронов. В этих методах используются электромагнитные колебания с длиной волны, сравнимой с размером исследуемых структурных элементов. При таких

условиях наблюдают дифракцию или интерференцию электромагнитной волны на исследуемом структурном элементе. Из анализа дифракционных или интерференционных картин получают информацию о величине большого периода, размерах кристаллитов, типе элементарной ячейки и др.

Гораздо труднее изучать структуру неупорядоченных областей, поскольку не все методы исследования, которые дают количественную информацию о кристаллической фазе, с таким же успехом могут применяться для изучения неупорядоченных областей. Ограниченное число методов дает информацию о структуре неупорядоченных межламеллярных областей. В то же время, именно строение неупорядоченной области в значительной степени ответственно за физико-химические свойства полимеров. Основными используемыми методами для анализа неупорядоченных областей являются косвенные методы, дающие информацию о процентном содержании неупорядоченной области в блоке полимера и о релаксационных процессах, протекающих в материале (к ним относятся ДСК, ЯМР и др.).

Помимо сведений о статической структуре полимеров, исследователям важно иметь представление об эволюции структуры при быстром изменении внешних условий. Данному вопросу посвящена отдельная область физики – релаксационная спектроскопия, изучающая молекулярную динамику и ее связь с релаксационными процессами. Ниже будет представлен обзор релаксационных процессов в неупорядоченных межламеллярных областях ПЭ.

Изучение же поверхности и приповерхностных слоев представляет собой сложную исследовательскую задачу. Поэтому исследовательским методам и получаемой с их помощью информации посвящена отдельная глава литературного обзора.

1.2. Методы исследования поверхности.

Для изучения структуры и свойств поверхности твердых тел используется множество разнообразных методов. Каждый метод характеризуется глубиной исследуемого слоя и характером получаемых сведений. Методы в соответствии с монографией [19] можно разделить на следующие группы:

- Дифракционные, в которых информацию о структуре поверхности получают, анализируя электроны или кванты упруго рассеянные кристаллом. Наиболее распространенными методами из этой группы являются: дифракция медленных электронов, рентгеновская дифракция под скользящими углами.
- Методы электронной спектроскопии. С помощью электронной спектроскопии изучают электронную структуру поверхности, анализируя энергетический спектр вторичных электронов, испускаемых образцом. К методам из этой группы относятся: электронная оже-спектроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергии электронами, фотоэлектронная спектроскопия.
- Методы, основанные на зондировании исследуемой поверхности ионами различных энергий. Это спектроскопия ионного рассеяния и вторичная ионная масс-спектрометрия.
- Микроскопические методы, которые служат для получения увеличенных изображений поверхности. В общем случае информация, получаемая с помощью микроскопии, относится к кристаллографии поверхности и морфологии поверхности.

Дифракция медленных электронов (ДМЭ). В основе этого метода лежит анализ углового распределения упруго отраженных электронов при энергии первичного пучка $E_p < 300$ эВ. Высокая чувствительность метода ДМЭ к структуре поверхности обусловлена в первую очередь тем, что длина

свободного пробега медленных электронов до неупругого рассеяния мала ($\lambda \sim 10 \text{ \AA}$), т.е. электрон, проникший на глубину более $\sim 5 \text{ \AA}$ от поверхности имеет мало шансов возвратиться в вакуум без потерь энергии и дать вклад в дифракционную картину. Следовательно, в формировании картины ДМЭ принимают участие только ближайšie к поверхности слои атомов [28].

Рентгеновская дифракция под скользящими углами. В основе подхода, позволяющего использовать рентгеновскую дифракцию для анализа поверхности и приповерхностных слоев лежат две основные идеи. Первая идея связана с тем фактом, что если периодичность поверхности отличается от периодичности объема, то рефлексы поверхностной суперструктуры находятся в обратном пространстве отдельно от основных рефлексов. Вторая идея заключается в том, что оптимальное соотношение «сигнал - шум» достигается при скользящем падении рентгеновского излучения, когда угол падения равен или меньше критического угла полного внутреннего отражения. Когда угол падения становится меньше критического, преломленная волна экспоненциально затухает в объеме на характерной глубине порядка нескольких десятков ангстрем (например, для кремния эта глубина 32 \AA , а для золота 12 \AA). В результате формируется, так называемая, исчезающая волна (evanescent wave), которая распространяется параллельно поверхности. Поэтому дифракция таких волн дает информацию о структуре поверхностного слоя [19, 20].

Электронная оже – спектроскопия (ЭОС). Метод ЭОС является одним из наиболее распространенных спектроскопических методов анализа химического состава поверхности [29]. Оже – спектроскопия позволяет анализировать состав нескольких приповерхностных слоев образца. В этом методе электроны, бомбардирующие образец, имеют энергию $1 - 5 \text{ кэВ}$, достаточную для выбивания электронов атомного остова из атомов поверхности. Электроны могут вернуться в оболочку остова несколькими путями, в том числе за счет испускания рентгеновских лучей или в результате

сложных процессов, когда часть энергии передается вылетающему электрону, часть – фононам твердого тела, а часть переходит в излучение. Но единственным процессом, в результате которого эмитированный электрон приобретает характеристическую энергию, является оже-процесс. Суть оже-процесса заключается в том, что на незаполненный уровень атомного остова переходит электрон из внешней оболочки, а вся высвобождающаяся энергия передается электрону, находящемуся на другой орбитали внешней оболочки. Этот электрон вылетает из образца с характерной энергией и называется оже-электроном. При этом энергия испущенного оже-электрона никак не зависит от энергии падающего электрона и полностью определяется спектром энергетических уровней в твердом теле. Толщина слоя, состав которого определяется методом ЭОС, соответствует средней длине свободного пробега (глубина выхода) оже-электронов. Глубина меняется от $\sim 0,5$ нм (при энергии 50 эВ) до ~ 2 нм (при энергии оже-электронов 500 эВ).

Спектроскопия потерь энергии (СПЭ). С помощью этого метода можно получить информацию о плотности электронных состояний, измеряя энергии переходов из этих заполненных состояний в незаполненные. Экспериментальная реализация метода заключается в том, что осуществляется бомбардировка поверхности медленными электронами ($E < 100$ эВ) и проводится анализ рассеянных электронов. Пики в наблюдаемом спектре рассеянных электронов при различных энергиях объясняются наиболее вероятными электронными переходами в твердом теле. Глубина разрешения метода СПЭ примерно составляет 1 нм [20]. Спектроскопия потерь энергии использовалась в частности для изучения энергетических состояний валентных электронов в приповерхностных слоях полимеров [30] и анализа степени разветвленности цепей на поверхности полимеров [31].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). При облучении поверхности вещества фотонами протекают такие процессы, как образование фотоэлектронов, рассеяние фотонов, фотостимулированная

десорбция атомов и молекул с поверхности. Суть метода РФЭС состоит в получении фотоэлектронных спектров, измерении кинетической энергии внутреннего или валентного электрона, выбитого квантом известной энергии электромагнитного излучения. Метод основан на явлении фотоэффекта. В спектрометре монохроматический пучок рентгеновских лучей с энергией фотонов $h\nu$ падает на исследуемое вещество, атомы которого поглощают фотоны. Связанный электрон переходит в свободное состояние и вылетает за пределы образца с энергией, которая описывается уравнением

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} \quad (4)$$

Электроны переходят со всех уровней атома, на которых $E_{св} < h\nu$. Зная величину $h\nu$ и $E_{кин}$, которую измеряют с помощью электронного спектрометра, можно определить энергию связи электрона на том или ином уровне атома. Для каждого элемента периодической системы Менделеева характерно свое строение атома, поэтому по спектрам фотоэлектронов можно провести соответствующую классификацию. РФЭС характеризует поверхностный слой образца толщиной до 10 нм. Толщина анализируемого слоя определяется длиной свободного пробега электронов и составляет 0.5 – 2.5 нм для металлов и 4 – 10 нм для органических и некоторых полимерных материалов [20]. РФЭС применялась, например, для анализа химического состава модифицированной поверхности полимеров [32], детектирования наличия гидроксильных групп в приповерхностных слоях [33].

Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС). В этом методе для выбивания фотоэлектронов используется ультрафиолетовое излучение. Основной переменной является длина волны ультрафиолетового излучения, две другие переменные – угол падения и поляризация света. В процессе измерений регистрируется энергетический спектр эмитированных фотоэлектронов, а в некоторых экспериментах также их угловое распределение. Метод УФЭС применяется при исследовании поверхностных состояний, связанных с взаимодействием в системе адсорбат – твердое тело, и позволяет

получить ценную информацию о хемосорбции. Приблизительная глубина составляет 5 нм. Применительно к полимерам УФЭС может дать информацию о накоплении химических дефектов, таких как межмолекулярные сшивки, двойные связи в приповерхностных слоях [34].

Спектроскопия ионного рассеяния (СИР). В данном методе анализируются ионы, упруго рассеянные поверхностью. Чувствительность метода к поверхностным слоям обусловлена большим сечением рассеяния (порядка $\sim 1 \text{ \AA}$), поэтому ионы не могут проникать на глубину большую нескольких атомных слоев. Метод СИР применяется в основном для определения состава и структуры поверхности. Качественный анализ типов атомов, присутствующих на поверхности, основан на двухчастичной модели соударения, в то же время количественный химический анализ носит в большей степени оценочный характер. Концепции затенения и блокировки, в основе которых лежит взаимодействие потенциала мишени с потоком падающих ионов, составляют основу структурного анализа СИР, который в геометрии прямых столкновений становится количественным [35].

Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС). В этом методе распыляемый материал поверхности анализируется с помощью масс-спектрометра. Энергии первичных ионов (инертных или химически активных газов) лежат в интервале от 1 до 20 кэВ. Размеры участка поверхности, с которого отбираются для масс-анализа распыленные атомы или молекулы, варьируются от нескольких мкм^2 при плотности тока в пучке $\sim 10^{-2} \text{ А/см}^2$ до $\sim 0,1 \text{ см}^2$ при плотности тока ионов $\sim 10^{-9} \text{ А/см}^2$. При методе ВИМС анализируется не поверхность образца, как при других методах, а распыленное вещество. Кроме того, в случае многокомпонентных материалов угловое распределение выбиваемых частиц разного вида может быть неодинаковым, и это может приводить к ошибкам при анализе. Толщина анализируемого слоя в методе ВИМС зависит от энергии первичных ионов и достигает $\sim 5 \text{ нм}$ [35].

Инфракрасная спектроскопия. Метод нарушенного полного внутреннего отражения. Использование НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) основано на том, что на границе раздела фаз образца и оптического материала (кристалла из галогенидов таллия или селенида цинка) возникает «затухающая волна» ИК-излучения, проникающая на некоторую глубину в оптически менее плотную среду (образец). При этом регистрируется спектр пропускания ультратонких верхних слоев образца. Меняя угол падения ИК излучения, можно последовательно получать спектры более глубоко лежащих слоев при исследовании многослойных пленочных материалов. Глубина проникновения зависит от коэффициента поглощения исследуемого материала и составляет для высокомолекулярных твердых тел примерно ~ 1 мкм [36].

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Построение изображения в просвечивающем электронном микроскопе основано на явлении рассеяния электронов атомами образца. Для формирования изображения в ПЭМ применяется проходящий через образец монокинетический пучок быстрых электронов, ускоренных высоким напряжением (50-100 кВ или даже 1 МВ), которые фокусируются электронными линзами (электрическим или магнитным полем), Изображение объекта проецируется на флуоресцирующий экран или фотопластинку. Высокое разрешение ПЭМ достигается за счет короткой длины волны электронного луча. В формировании изображения в электронном просвечивающем микроскопе принимают участие только те электроны, которые при прохождении через объект рассеиваются на сравнительно малые углы; электроны, которые рассеиваются на большие углы, задерживаются апертурной диафрагмой и не принимают участия в формировании изображения. Поэтому существенным ограничением для наблюдения в ПЭМ является толщина объекта, которая не может превышать 100 нм, а обычно составляет от 20 до 30 нм [37].

В случае высокомолекулярных соединений в электронном микроскопе рассматривают либо слой полимера толщиной 10-20 нм, либо слепок с его поверхности, так называемую реплику. В первом случае используют тонкие пленки, которые получают выливанием и испарением разбавленного раствора полимера на поверхность воды, ртути и т.п., или тонкие срезы, полученные с помощью ультратома. Для получения реплики полимерный материал разрушают таким образом, чтобы можно было не опасаться изменения его структуры в процессе разрушения, обычно для этого замороженный полимер разрушают ударом. На образовавшуюся при разрушении поверхность в специальных установках напыляют слой тяжелых металлов (платину, золото, палладий, хром). Полимер растворяют и удаляют, а полученную реплику рассматривают в электронный микроскоп. Если растворение полимера затруднено, то на образовавшуюся при механическом разрушении поверхность полимера наносят слой желатина. Затем пленку желатина отделяют от образца и напыление ведут на нее для получения обратной или негативной реплики [37].

Разработанные высоковольтные электронные микроскопы (ускоряющий потенциал порядка 200 кВ) дают возможность исследовать относительно толстые образцы толщиной 1 мкм и более. При изучении этим методом двухфазных полимерных систем удастся различить контраст между полимерными фазами при различии в их плотности более 10-15 % [38].

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Взаимодействие электронов сфокусированного пучка с атомами образца может приводить не только к их рассеянию, которое используется для получения изображения в просвечивающих электронных микроскопах, но и к появлению различных вторичных явлений (вторичная электронная эмиссия, тормозное рентгеновское излучение, характеристическое рентгеновское излучение, катодоллюминесценция, прохождение и поглощение электронов и т.д.), несущих информацию о свойствах поверхности материала. Энергия и глубина выхода

вторичных частиц определяются их природой, свойствами материала и энергией первичных электронов. Для создания изображения в СЭМ наиболее часто регистрируются упругорассеянные первичные электроны либо вторичные электроны. В СЭМ изображение поверхности во вторичных частицах создается благодаря развертке сфокусированного пучка электронов (зонда) по поверхности исследуемого образца. Пучок требуемого диаметра (примерно 10 нм) непрерывно обегает некоторый участок образца аналогично лучу, оббегающему экран телевизионной трубки. Электрический сигнал, возникающий при бомбардировке объекта электронами пучка, используется для формирования изображения на экране телевизионного кинескопа или электронно-лучевой трубки, развертка которой синхронизирована с системой отклонения электронного пучка. Поскольку контраст, возникающий при регистрации отраженных, т.е. упругорассеянных и вторичных электронов, в основном, связан с углом падения электронов на образец, то на изображении выявляется поверхностная структура. Прибор позволяет получать объемное изображение объекта, поразительно сходное с изображением при освещении светом и наблюдении глазом, так как испускаемые вторичные электроны достигают детекторной системы по кривым траекториям, воспроизводя изображение даже тех частей объекта, которые находятся «в тени» [37].

При работе с растровым микроскопом исключается длительная и кропотливая работа по подготовке препарата (реплики, ультратонкие срезы и т.п.). Вся процедура подготовки полимерного образца сводится к напылению на его поверхность слоя токопроводящего металла толщиной 2,5 нм и выше. СЭМ применяется для изучения морфологии надмолекулярных образований в кристаллических и аморфных полимерах [39, 27].

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ). Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа заключается в анализе взаимодействия сканирующего элемента (иглы) с исследуемой поверхностью. Тонкое металлическое острие, смонтированное на электромеханическом приводе,

служит зондом для исследования участков поверхности образца. Когда такое острие подводится к поверхности на расстояние $< 10 \text{ \AA}$, то при приложении между острием и образцом небольшого (от 0,01 до 10 В) напряжения смещения через вакуумный промежуток начинает протекать туннельный ток порядка 10^{-9} \AA . Поскольку предполагается, что электронные состояния (орбитали) локализованы на каждом атомном участке, то при сканировании поверхности образца в направлении X и/или Y с одновременным измерением выходного сигнала в цепи Z получается картина поверхностной структуры на атомном уровне. Эта структура может быть отображена в двух режимах: при измерении туннельный ток и поддержании постоянным расстояние от острия до поверхности образца или при измерении изменения в положении острия (то есть расстояние до поверхности образца) при постоянном туннельном токе (второй режим используется чаще) [40].

Микроскопия атомных сил. В основе микроскопии атомных сил лежит обменное взаимодействие атомов зонда и исследуемого образца, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль (кантилевер) с острым зондом на конце. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью. Качественно работу АСМ можно пояснить на примере сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее часто энергию Ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии друг от друга, аппроксимируют степенной функцией – потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U = E_0 \left(\left(\frac{r_{min}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_{min}}{r} \right)^6 \right) \quad (5)$$

Первое слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Второе слагаемое в данном выражении описывает дальнедействующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь - дипольным взаимодействием атомов. Параметр r_{min} – равновесное расстояние между атомами, E_0 - значение энергии в минимуме. Потенциал Леннарда-Джонса позволяет оценить силу

взаимодействия зонда с образцом. Общую энергию системы можно получить, суммируя элементарные взаимодействия для каждого из атомов зонда и образца.

Когда острие зонда (размеры диаметра иглы на острие сравнимы с размерами атома) приближается к образцу, между ними начинают действовать силы обменного взаимодействия. В зависимости от того, насколько мало расстояние между остриём и образцом, это будет сила либо притяжения, либо отталкивания. Отсюда и возникают два разных режима сканирования – контактный и бесконтактный. При контактном режиме, или режиме отталкивания, острие настолько близко подходит к исследуемому образцу, что говорят о так называемом “физическом контакте”. При этом сила отталкивания уравнивается силой упругости консоли. Константа упругости консоли при таком режиме должна быть достаточно маленькой, для того чтобы зонд отслеживал профиль поверхности, не разрушая её. Рельеф исследуемой поверхности формируется, как правило, либо в режиме постоянной высоты, либо в режиме постоянной силы. В первом случае кантилевер передвигается в горизонтальной плоскости, и регистрируется его отклонение в каждой точке. Во втором случае с помощью системы обратных связей постоянным поддерживается отклонение (прогиб) кантилевера, т.е. сила взаимодействия его с образцом.

Ещё один часто используемый режим – режим прерывистого контакта (*tapping mode*) – во многих случаях (в основном, при исследовании мягких материалов, таких как полимеры) позволяет повысить качество получаемого изображения. При таком способе сканирования осуществляются вынужденные механические колебания кантилевера с частотой, близкой к резонансной (обычно это десятки и сотни килогерц) и с амплитудой порядка 100 нм. В нижней точке колебаний острие “касается” образца. В этом режиме, как и в любом контактном режиме, возможно проминание образца иглой. При передвижении сканирующей иглы (или образца) отслеживается изменение

резонансной амплитуды кантилевера (она зависит от внешней силы). Данный метод позволяет повысить разрешение микроскопа при наблюдении объектов с пониженной механической жёсткостью, поскольку здесь устранено влияние капиллярных сил. При таком методе также исключаются различные латеральные силы и силы трения, которые могут приводить к смещению структур в плоскости образца [41].

Из приведенного краткого обзора основных методов видно, что они дают информацию о структуре поверхности и химическом составе. Однако информация о молекулярной подвижности в поверхностных слоях является для них, за редким исключением, недостижимой.

Поэтому в данной работе для исследования молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях полимеров был выбран метод плазмоиндуцированной термолюминесценции (ПИТЛ) [42], основанный на активации поверхностных слоев низкотемпературной плазмой (НТП) при температуре жидкого азота с последующим анализом свечения, возникающего при нагреве исследуемого возбужденного образца. Именно при использовании данного метода можно получить информацию о молекулярной динамике поверхностного слоя и связанных с ней релаксационных переходах.

1.3. Релаксационные переходы в полимерах.

1.3.1. Агрегатные состояния полимеров.

Гибкоцепные полимеры делятся на две большие группы – аморфные и частично-кристаллические. Аморфные полимеры, в отличие от большинства низкомолекулярных веществ, для которых характерно наличие трех агрегатных состояний (твёрдое кристаллическое тело, жидкость и газ) могут находиться в состояниях – стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Полимеры в вязкотекучем состоянии являются жидкостями в общепринятом смысле этого

слова. Длинные молекулярные цепи перепутаны и могут при тепловом движении достаточно свободно перемещаться друг относительно друга. Полимеры в высокоэластическом состоянии обладают способностью к большим обратимым деформациям. В отличие от твердых кристаллических тел деформация полимеров в высокоэластическом состоянии связана не с изменением межатомных и межмолекулярных расстояний, а с частичным разворачиванием хаотически свернутых цепных молекул, что и обуславливает возможность больших деформаций. При этом возвращающая сила вызывается не силами притяжения между молекулами деформируемого тела, а тепловым движением, которое по своей интенсивности такое же, как тепловое движение молекул в жидкостях [43].

При повышении температуры аморфный линейный полимер переходит из стеклообразного в высокоэластическое и затем в вязкотекучее состояние [44]. При понижении температуры полимер проходит все три состояния в обратном порядке. Переход полимера из одного физического состояния в другое происходит не при какой-то четко определенной температуре, а в некотором диапазоне температур; при этом наблюдается постепенное изменение его термодинамических свойств. Средние температуры областей перехода называются температурами перехода (температурой стеклования T_c ; температурой текучести T_m). Знание этих температур имеет не только фундаментальное, но и огромное практическое значение для эксплуатации полимерных материалов, потому что свойства полимеров катастрофически меняются в областях переходов. Иллюстрирующим примером может являться термомеханическая кривая (рис. 11).

Переход полимера из высокоэластического состояния в стеклообразное называется «стеклованием». Процесс стеклования является фазовым переходом второго рода. Фазовый переход это переход термодинамической системы из одного агрегатного состояния в другое, происходящий под действием внешних условий (температура, давление и др.) и сопровождающийся изменением ее

свойств, часто скачкообразным. Фазовые переходы различаются по поведению их термодинамических функций: при переходах первого рода потенциалы (такие как свободная энергия Гиббса G) непрерывны, но первые производные и связанные с ними величины, такие как объем V и энтропия S претерпевают резкие изменения. При переходах второго рода скачком изменяются вторые производные свободной энергии, в то время как первая производная от G непрерывна.

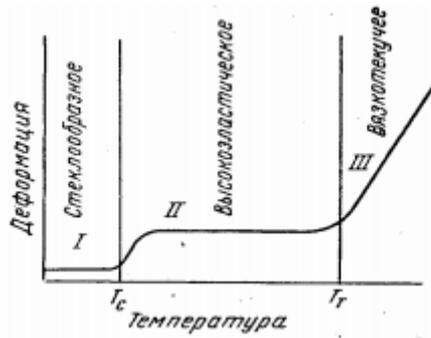


Рисунок 11. Термомеханическая кривая.

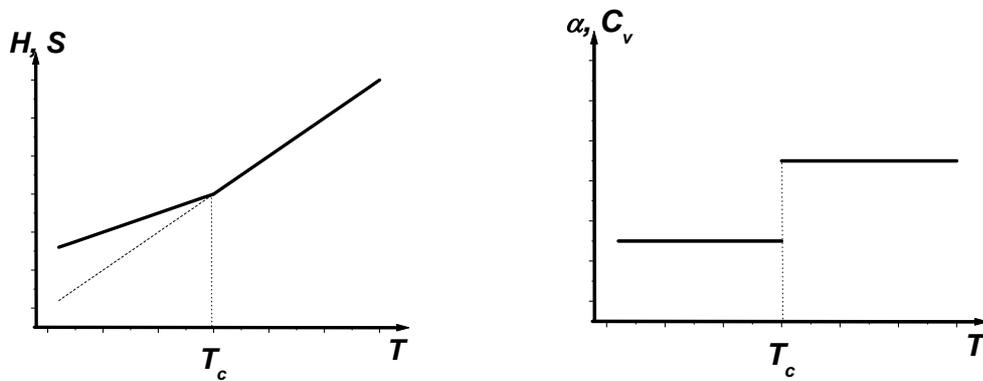


Рисунок 12. Температурная зависимость теплофизических величин: энтальпии - H , энтропии - S , коэффициента термического расширения - α , теплоемкости - C_v . T_c - температура стеклования.

При переходе через область стеклования скачком изменяются: коэффициент термического расширения, теплоемкость, а на кривых таких

теплофизических величин, как энтропии и энтальпии при температуре стеклования наблюдают излом (рис. 12). Понятие «переходы» должно относиться к таким событиям, которые измеряются в равновесных условиях. В то же время, стеклование и плавление полимеров вовлекают молекулярные релаксации (и поэтому часто называются **первичными релаксациями**). В области этих переходов происходят крупномасштабные релаксации, обуславливающие движения центров масс целой полимерной молекулы. По контрасту, **вторичные релаксации** включают только локальные сегментальные степени свободы и не приводят к движению всего скелета полимерной молекулы.

Основное отличие полимера в стеклообразном состоянии от полимера в высокоэластическом заключается в различии подвижности макромолекул и надмолекулярных структур [45]. В высокоэластическом состоянии возможно групповое трансляционное движение участков длинных цепных макромолекул и изменение их взаимного пространственного расположения, т. е. структуры полимера, при воздействии внешних сил. Скорость перестройки структуры характеризуется временами релаксации, она уменьшается при охлаждении полимера и ниже некоторой температуры становится столь низкой, что структура «замораживается», т. е. полимер переходит в стеклообразное состояние. Таким образом, стеклование имеет кинетический характер, поскольку оно обусловлено постепенной потерей подвижности атомов и атомных групп и является релаксационным переходом [46].

Возможность стеклования полимеров определяется в первую очередь, соотношением между энергией взаимодействия (внутрицепного и межмолекулярного) и энергией теплового движения элементов цепи. Энергия внутрицепного взаимодействия мало зависит от температуры, в то время как энергия теплового движения быстро понижается с уменьшением температуры, что приводит к образованию межмолекулярных связей различной природы (водородных, ван-дер-ваальсовых, полярных). Это является причиной

«замораживания» с понижением температуры, прежде всего сегментальной подвижности макроцепей, а при более низких температурах боковых групп и других элементов структуры. По этой причине исследователи наблюдают различными экспериментальными методами дополнительные «вторичные» релаксационные переходы.

Для частично-кристаллических полимеров наличие наряду с неупорядоченной фазой кристаллических ламелей приводит к изменению спектра времен релаксации. Появляются дополнительные релаксационные переходы, обусловленные молекулярной подвижностью в кристаллической фазе, и усложняется характер уже имеющихся, в силу взаимодействия между кристаллической и неупорядоченной фазами.

1.3.2. Общие сведения о кинетике релаксационных процессов.

В экспериментах при изучении кинетики релаксационных процессов измеряют зависимости от температуры (T) различных характеристик Φ_i (скорости, частоты, продолжительности, концентрации). Так как релаксационные процессы представляют собой последовательность элементарных актов, релизуемых за счет локальных флуктуаций тепловой энергии, а изменение характеристик с температурой имеет резкую (типа экспоненциальной) зависимость, то $\Phi_i(T)$ обычно записывают в аррениусовской форме:

$$\Phi_i = A_i \exp(\pm E_{act} / kT) \quad (6)$$

Величина E_{act} называется энергией активации релаксационного процесса. Феноменологический смысл этой величины состоит в том, что она определяет температурную зависимость интенсивности процессов. В то же время энергия активации имеет смысл барьера, величина которого контролирует вероятность элементарных актов. Однако, в ряде случаев «прямое» использование формулы (6) для описания релаксационного процесса является неправомерным. Например, в тех случаях, когда элементарные акты носят кооперативный

характер, или когда значение энергии активации является изменяющейся в ходе процесса величиной. В каждом из таких случаев необходимо подробно рассматривать природу элементарных актов [47].

Существует много различных методов определения энергии активации. Они различаются по виду воздействия на полимер и дают информацию о молекулярном движении в определенных частотных диапазонах [47-51], Основными методами регистрации являются: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), радиотермолюминесценция (РТЛ), динамический механический анализ (ДМА), ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

1.3.3. Релаксационные переходы в ПЭ.

Для обозначения структурных переходов, как правило, применяют греческие буквы. В качестве «эталонных» приняты обозначения, отражающие температурное положение максимума на кривых тангенса механических потерь, получаемых в методе ДМА. В этом случае буквой α обозначают либо самый близкий по температурному положению к максимуму плавления пик, либо самый интенсивный пик [52]. В случае аморфных полимеров самым интенсивным и ближайшим максимумом по температурной шкале к переходу плавления является переход стеклования. Именно этот релаксационный переход и обозначают буквой α . Остальные переходы обозначают по мере понижения температуры соответственно буквами греческого алфавита – β , γ и т. д. Однако в случае частично-кристаллических полимеров, к которым относится и ПЭ, существует некоторая путаница в обозначениях релаксационных переходов, поскольку наличие кристаллической фазы приводит к появлению дополнительного интенсивного максимума на кривой механических потерь между максимумами, соответствующими стеклованию и плавлению. При этом этот максимум во многих работах также обозначают буквой α .

В данной работе мы будем придерживаться обозначений релаксационных переходов, принятых в книге В.А.Берштейна и В.М.Егорова [53], и обозначать переход, соответствующий появлению кооперативной сегментальной подвижности в неупорядоченной фазе полимера, как α -переход.

Стеклование.

Температуру стеклования можно определять по изменению различных физических свойств полимера в зависимости от температуры. При этом, принимая во внимание релаксационный характер процесса стеклования, необходимо учитывать временной фактор (скорость нагревания или охлаждения, время действия силы и т.д.). При достаточно медленном охлаждении или достаточно большом времени воздействия силы значения температур стеклования для одного и того же полимера, полученные разными методами, обычно совпадают, но в литературе публикуют данные для полимерных образцов, полученных в самых разных условиях охлаждения. Поэтому при сравнении данных, полученных разными способами, это всегда надо принимать во внимание. Кроме того, разные методы обладают разной чувствительностью.

Переход стеклования для ПЭ лежит в интервале температур 200 – 270 К [53] и определяется сегментальным движением с участием поворотных изомерных превращений в неупорядоченных областях ПЭ. Поэтому температура стеклования зависит от степени неравновесности неупорядоченной области. Наибольшее распространение получили методы исследования T_c при измерении зависимости от температуры удельного объема (дилатометрический метод); теплоемкости; тангенса угла механических потерь (отношения модуля упругости к модулю потерь). При этом каждый метод обладает своими достоинствами и недостатками. Ниже рассмотрены литературные данные по определению температуры стеклования в ПЭ с помощью трех различных методов – ДСК, ДМА и РТЛ.

В работах [11, 54] данный переход исследовался методом ДСК на полиэтиленах высокой плотности с различными молекулярными массами и приготовленными в различных условиях кристаллизации. На кривой ДСК в интервале перехода стеклования наблюдали скачок теплоемкости, который, как полагали, был обусловлен конформационными изменениями, ростом числа дырок (свободного объема) и изменением параметров колебательного движения. При этом кинетической единицей является сегмент цепи, однако характер движения сегментов является кооперативным, т. е. наблюдается межмолекулярная коррелированность движения контактирующих соседних сегментов. Энергия активации, определенная авторами по смещению температурного положения перехода при вариации скорости разогрева, составляла 130 кДж/моль (1.35 эВ). По их мнению, аномально высокое значение энергии активации отражает кооперативность движения кинетических единиц. По сравнению с двумя другими методами (ДМА и РТЛ), в которых температуру перехода определяют по пиковому положению измеряемой характеристики (тангенс угла потерь или интенсивность люминесценции), в методе ДСК, в связи с тем, что он имеет низкую чувствительность к переходу стеклования, температурное положение определяется по середине ступеньки на кривой ДСК.

При помощи метода ДМА авторами [55] в области стеклования было разрешено три релаксационных перехода с энергиями активации – 51.5, 54.5 и 59.0 кДж/моль (~0.5-0.6 эВ). Исследования проводились на ПЭ высокой плотности со сферолитным строением. Наблюдаемые три релаксационных перехода авторы связывают с кооперативной сегментальной подвижностью в различных участках структуры, а именно, в «основной» неупорядоченной области, на границе неупорядоченная область – кристаллит, и в лучах сферолитов. Особенностью метода ДМА является измерение релаксационных характеристик при вариации частотных воздействий. При этом возможно

разрешение отдельных релаксационных процессов с разными временами релаксации.

Переход стеклования был зарегистрирован методом РТЛ в образцах ПЭ марки Rigidex с молекулярной массой 80 000 при температуре ~ 230 К, а его энергия активации составляла 20 ккал/моль (0.8 эВ) [56]. На основании сравнения кривых термовысвечивания от образцов, приготовленных при разных условиях кристаллизации, авторами был сделан вывод об уменьшении интенсивности перехода стеклования при образовании в ПЭ достаточно крупных сферолитов. Уменьшение интенсивности пика термовысвечивания, соответствующего переходу стеклования, по мнению авторов, свидетельствует об образовании трещин и уменьшении числа сегментов принимающих участие в кооперативном процессе релаксации в пользу локального квазинезависимого процесса релаксации.

β -релаксационный переход.

Ближайшим к переходу стеклования релаксационным переходом со стороны низких температур является β -переход. Он характеризуется появлением сегментальной подвижности макромолекул. По сравнению с α -переходом сегментальная подвижность в случае β -перехода носит квазинезависимый характер. В ряде работ указано [44, 55, 57, 58], что за появление данного перехода ответственно движение по типу коленчатого вала (схематически изображенное на рисунке 13). Однако в работе [53] данная модель подвергается сомнению, а элементарный акт начала β -релаксации рассматривается как одnobарьерный переход. То есть при флуктуации тепловой энергии на связи, превышающей энергетический барьер между положением связи в *транс*-конформации и положении связи в *гош*-конформации, происходит переход *транс-гош*. При этом происходит подстройка участка цепи на нефиксированный угол к связи, изменившей положение. Величина подстроившегося участка цепи по величине совпадает с величиной сегмента Куна.



Рисунок 12. Движение участка цепи по типу коленчатого вала.

Определение температуры данного перехода с использованием метода ДСК встречает ряд трудностей, обусловленных низкой чувствительностью метода к такой мелкомасштабной подвижности. Однако существует ряд ухищрений, позволяющих исследователям выявить данный переход с использованием метода ДСК, основанных на увеличении степени неравновесности структуры. С помощью метода ДСК авторами [11, 53] была определена температура перехода – 150 К. Так как данный переход обусловлен квазинезависимой подвижностью кинетических единиц, то для его описания применимо выражение аррениусовского типа. При этом определенная энергия активации является величиной барьера, контролирующего вероятность элементарного акта. По данным работы тех же авторов она составляет 36 кДж/моль (~ 0.4 эВ).

Методом ДМА также наблюдается данный переход примерно при температуре 150 К, при частоте воздействия 1 гц [55]. Полученная авторами энергия активации составляет 30 кДж/моль (~ 0.3 эВ). Ими данный переход отнесен к движению складок цепей, включающих 4 углеродных атома. То есть движение по типу изображенного на рисунке 13.

Переход β -релаксации может быть обнаружен также с использованием метода ЯМР, поскольку при размораживании сегментальной подвижности появляется узкая компонента в спектре поглощения [59].

Между β -релаксацией и переходом стеклования существует фундаментальная связь, заключающаяся в единой для обоих переходов кинетической единице движения. Считают, что β -переход подготавливает

переход стеклования, что заключается в постепенном увеличении степени кооперации движения сегментов цепи.

Низкотемпературные переходы (γ - и δ - переходы).

При более низких температурах (80-150 К) наблюдают ряд переходов, за появление которых ответственны различные релаксационные процессы. Так, например, в работе [60] авторами при использовании метода ДМА исследован ПЭ высокой плотности с молекулярной массой 195 000, полученный методом ориентационной кристаллизации. Ими было обнаружено что температурное положение γ -перехода на кривой зависимости тангенса механических потерь смещается в сторону высоких температур с увеличением степени вытяжки. Данный переход авторами отнесен к движению дефектов в кристаллитах.

Методом РТЛ авторами [56] был обнаружен γ -переход в гранулированном ПЭ марки Rigidex ($M_w=80\ 000$), однако, ими было указано на возможность перекрытия в данной области релаксационных процессов различной природы, хотя основной вклад в пик свечения при температурах 115-140 К, по их мнению, вносит локальная релаксация очень малых сегментов или концевых групп, которая сравнительно слабо зависит от особенностей надмолекулярной структуры. Для всех переходов лежащих в области γ -релаксации характерны значения энергии активации 5-7 ккал/моль (0.2-0.3 эВ).

В различных работах переходы в данной области связывались также с движением малых сегментов (нескольких метиленовых групп) в аморфных участках [61], с движением отдельных сегментов на поверхности полимерных кристаллов [62], с переориентацией концов внутри пластины [52], либо с переориентацией в области вакансий дефектов Ренекера [63].

Под термином « δ -переход» понимают возникновение при повышении температуры от температуры абсолютного нуля крутильных колебаний метиленовых групп. Данную релаксацию наблюдают при температурах 20 – 70 К [64].

* * *

Довольно подробный обзор по релаксационным свойствам ПЭ и других наиболее широко используемых полимеров приведен в сборнике [58].

1.3.4. Релаксация в приповерхностных слоях.

В последние десятилетия особое внимание исследователей обращено на релаксационные процессы в приповерхностных слоях полимеров и в ультратонких полимерных пленках, которые, как выяснилось, существенно отличаются от релаксационных переходов в блоке. Поверхность полимера - это арена для наблюдений уникальных и интересных свойств. Недавно было высказано предположение, что молекулы на поверхности полимера более подвижны, чем в объеме, так как в приповерхностных слоях наблюдали существенное снижение T_c по сравнению с объемом [65-67]. Много публикаций посвящено доказательству повышенной (по крайней мере, сегментальной) подвижности на поверхности полимеров [68, 69].

Однако большая часть работ в этой области посвящена исследованию некристаллизующихся полимеров, таких как, например, полистирол. В ряде работ [70, 71], посвященных этой тематике, указывается на наличие в приповерхностных слоях расстеклованного слоя, толщиной порядка нескольких нанометров, при температурах ниже температуры объемного стеклования. В работе [72] методом сдвигового деформирования адгезионных соединений была определена температура стеклования данного слоя для пленок полистирола. Подобные результаты были получены методом атомно-силовой микроскопии при измерении сил действующих на иглу кантилевера [73]. Для исследования релаксационных свойств поверхности полимеров применяли также метод РФЭС [74]. В этой работе измеряли дихроичное соотношение между интенсивностью выбитых рентгеновским излучением с различной поляризацией электронов. При этом авторами было установлено, что

поверхностный слой толщиной 1 нм является упорядоченным при температурах ниже температуры объемного стеклования. В работе [75] сделан вывод, что в уменьшении T_c на поверхности полимера некоторую роль играют напряжения, обусловленные поверхностным натяжением. В случае ультратонких пленок, нанесенных на подложку, изменение T_c по отношению к T_c блочного полимера зависит от взаимодействия полимера с подложкой, и может наблюдаться, как понижение, так и повышение T_c , причем эти изменения начинаются с толщины около 60 нм, что совпадает с теоретическими модельными расчетами [76].

Таким образом, представление о релаксационных свойствах полимеров в приповерхностных слоях нуждается в уточнении. Поэтому изучение молекулярной подвижности на поверхности является перспективным направлением исследования, результаты которого помогут расширить сферу применения полимерных материалов. В данной работе исследование релаксационных процессов в приповерхностных слоях было проведено с использованием метода термолюминесценции, описанию которого посвящена следующая глава литературного обзора.

1.4. Метод термолюминесценции.

1.4.1. Общие сведения.

Люминесценция это свечение вещества избыточное над тепловым. Термолюминесценцией называется люминесценция, возникающая при нагреве вещества. Первые сведения о наблюдении свечения вещества при его нагреве относят к 16-17 вв., однако, сам термин «термолюминесценция» впервые был опубликован в работе Видеманна и Шмидта в 1895 году. Отличительной чертой этой работы, по сравнению с более ранними наблюдениями термолюминесценции, являлось то, что авторы облучали вещество перед нагревом пучком электронов. В начале 20-го столетия связь между облучением

и последующем свечении возникающем при нагреве изучалась различными учеными [77-79], так в докторской диссертации Марии Кюри было описано это явление: «Определенные тела, например флюорит, люминесцируют при нагреве; они являются термолюминесцентными. Способность к термолюминесценции возникает при воздействии на них радиационного излучения». В дальнейшем термолюминесценцию, индуцированную ионизирующим излучением, назвали радиотермолюминесценцией. Радиотермолюминесценция – это люминесценция, возникающая при нагреве вещества, предварительно замороженного и подвергнутого воздействию ионизирующего излучения. Кривую зависимости интенсивности люминесценции от температуры называют кривой свечения.

При взаимодействии высокоэнергетического излучения с веществом происходит его ионизация. Большая часть электронов после ионизации рекомбинирует с ионами, однако, часть электронов попадает на локализованные энергетическими состояниями (электронными ловушками), из которых рекомбинация с ионами запрещена правилами отбора. Урбахом [80] было установлено, что пики на кривой свечения соотносятся с глубинами электронных ловушек, что позволило использовать РТЛ в качестве инструмента по изучению распределения ловушек по глубине в твердых телах [81-83]. При нагреве за счет локальных флуктуаций тепловой энергии происходит высвобождение электронов из ловушек и их рекомбинация с ионами вещества, проходящая по излучательному механизму. Первыми фундаментальными работами в этой области были работы Рэндалла и Вилкинса. Они формализовали теорию термолюминесценции, рассмотрев механизм высвобождения электронов из ловушек, и вывели уравнение, описывающее кинетику рекомбинации первого порядка (7), считая, что повторным захватом электрона ловушкой можно пренебречь [84]. Уравнение, описывающее кинетику рекомбинации второго порядка (8), то есть учитывающее возможность повторного захвата электрона ловушкой, было

выведено Гарликом и Гибсоном в 1948 году [85]. I – интенсивность, n_0 – начальная концентрация заполненных электронных ловушек, E_t – глубина ловушки, S – частотный фактор, β – скорость разогрева.

$$I = n_0 S \exp(-E_t/kT) \exp \left[- (S/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E_t/kT') dT' \right] \quad (7)$$

$$I = n_0^2 S \exp(-E_t/kT) / N \left[1 + (n_0 S / N \beta) \int_{T_0}^T \exp(-E_t/kT') dT' \right]^2 \quad (8)$$

1.4.2. Особенности РТЛ высокомолекулярных соединений.

Исследование РТЛ органических веществ было начато с середины 20-го века. Пионерскими работами в этой области были работы Никольского и Бубена [86, 87]. Этими исследователями было установлено, что интенсивность свечения начинает увеличиваться при температурах соответствующих размораживанию подвижности участков молекул или самих молекул. По сравнению с низкомолекулярными веществами, увеличение температуры в случае высокомолекулярных соединений приводит к размораживанию подвижности участков молекул и к эрозии электронной ловушки, изменению её электронной конфигурации и термическому выбросу электрона из ловушки, с его последующей рекомбинацией с ионом [88]. Причем было установлено, что энергия активации размораживания молекулярной подвижности близка по своему значению к значению термической глубины ловушки [88, 89]. В результате метод РТЛ стал широко использоваться для изучения множественных релаксационных переходов в полимерах. Помимо этого, из анализа спектров термолюминесценции можно извлечь информацию о присутствующих в веществе примесях [90] и накоплении продуктов радиолиза [91].

* * *

РТЛ в полимерах определяется наличием в них стабилизированных зарядов, возникших на разных стадиях радиационно-химических превращений в веществе. Их высвобождение и последующая рекомбинация с ионами сопровождаются излучением. Таким образом, РТЛ представляет собой последовательность следующих стадий: 1) ионизация; 2) стабилизация; 3) высвобождение; 4) рекомбинация; 5) высвечивание. Ниже каждая стадия будет рассмотрена подробно.

1.4.3. Радиолит высокомолекулярных соединений [92, 93].

При облучении вещества высокоэнергетическим излучением происходящие в нем процессы можно разделить на три стадии. На первой стадии происходит образование молекулярных ионов, ионов и молекул в возбужденном состоянии. Эта стадия называется физической. Ее длительность $\sim 10^{-15}$ секунд после облучения. Переданная среде энергия излучения расходуется на образование ионов, вторичных (выбитых) электронов с энергией, достаточной для ионизации еще нескольких молекул среды (так называемые энергетические, или δ -электроны), сверхвозбужденных состояний. Расстояние, на котором происходит каждая последующая ионизация, прогрессивно уменьшается, достигая нескольких нанометров при потере энергии вторичным электроном до величины, меньшей потенциала ионизации молекул среды. Вторичные электроны, не производящие ионизации, имеют еще достаточно энергии для возбуждения молекул. Взаимодействие их со средой приводит к появлению возбужденных состояний молекул и ионов и дальнейшему снижению энергии вторичных электронов до некоторой пороговой энергии электронного возбуждения, называемой энергией недовозбуждения. Система в этот момент является термически неравновесной и пространственно неоднородной, поскольку образовавшиеся продукты радиолита образуют вдоль пути ионизирующей частицы микрообласти диаметром несколько нанометров с высокой их локальной концентрацией:

грушевидные по форме "блобы", короткие треки и сферические "шпоры" (рис. 13). Так как движение частицы через конденсированное вещество прерывается большим числом четко разграниченных в пространстве последовательных актов возбуждения и/или ионизации, то частица замедляется, а ее энергия передается среде. Величину энергии, теряемую на единицу длины пути (в дифференциальной форме), называют линейной передачей энергии (ЛПЭ). Она равна отношению полной энергии dE , переданной веществу заряженной частицей вследствие столкновений на пути dl , к длине этого пути (3) [94].

$$L = -dE / dl = (4\pi e^4 z^2 NZ / mv^2) \ln(2mv^2 / U_{ex}) \quad (9),$$

где e и m - соответственно заряд и масса электрона, NZ - число электронов в единице объема поглотителя, U_{ex} - среднее значение потенциала ионизации вещества поглотителя. Для электронов с энергией E (в электронвольтах), проходящих через полиэтилен, ЛПЭ (в единицах электронвольт на ангстрем) - задается численным соотношением $(980/E) \lg 0.2E$.

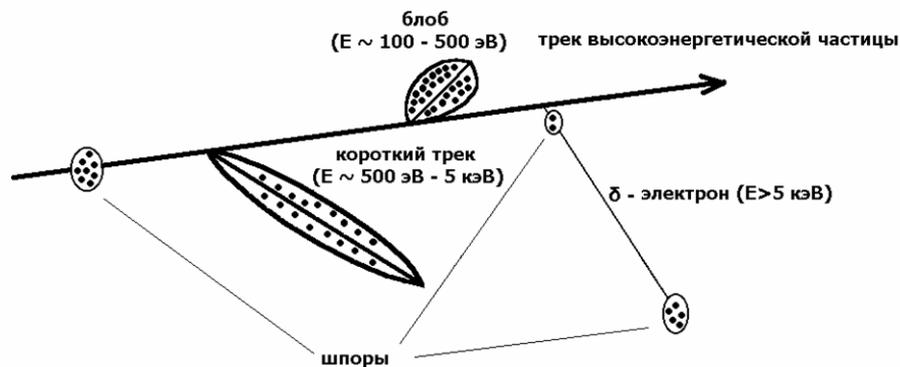


Рисунок 13. Схема трека высокоэнергетической частицы. Показаны энергии вторичных электронов и произведенные ими области ионизации.

Следующая стадия взаимодействия излучения со средой со средой называется физико-химической стадией. Она начинается спустя $\sim 10^{-14}$ секунд, после облучения. В течение этой стадии происходит диссоциация и

автоионизация, диссоциация возбужденных молекул, термолизация электронов недовозбуждения (снижение их энергии до тепловой). Система приходит в состояние теплового равновесия. Продолжительность термолизации ($\tau_{терм}$) зависит от природы и агрегатного состояния среды: в высокополярных жидкостях типа воды $\tau_{терм} \sim 10^{-13}$ с, в неполярных жидкостях $\tau_{терм} \sim 10^{-12}$ с. В блобах, коротких треках и шпорах электроны, называемые квазисвободными, могут взаимодействовать с положительными ионами, при этом образуются возбужденные молекулы в триплетном и синглетном состояниях. В случае если расстояние между квазисвободным электроном и его материнским ионом не превышает радиуса действия кулоновского притяжения (примерно 100 Å) наиболее вероятна рекомбинация электрона именно с этим материнским ионом, с образованием молекулы в возбужденном синглетном состоянии. Этот процесс называется парной (геминальной) рекомбинацией. Образовавшиеся в рекомбинационных процессах возбужденные молекулы различной природы могут претерпевать мономолекулярный распад или взаимодействие с молекулами окружающей среды. В последнем случае происходит диссипация их энергии в столкновениях либо образование новых продуктов в результате химических реакций. В средах, молекулярные группы которых имеют дипольный момент, термолизованные электроны локализуются с образованием сольватированных электронов, то есть электронов, захваченных средой в результате поляризации ими окружающих молекул. Сольватированные электроны обычно являются короткоживущими, однако в определенных условиях возможна их долговременная локализация на центрах захвата [95]. Возможен также захват квазисвободных электронов акцепторами.

Часть положительных молекулярных ионов, образованных в результате воздействия ионизирующего излучения, реагируют на этой стадии с молекулами среды, образуя свободные радикалы.

К завершению физико-химической стадии ($\sim 10^{-11}$ с) система находится в состоянии теплового равновесия, но продолжает оставаться неоднородной

(неоднородной) относительно распределения образовавшихся на этой стадии продуктов радиолиза. Химическая стадия начинается спустя $\sim 10^{-10}$ с после прохождения в веществе ионизирующей частицы или высокоэнергетического кванта. За время порядка 10^{-10} - 10^{-9} с в блобах, коротких треках и шпорах происходят так называемые внутритрековые реакции с участием короткоживущих продуктов радиолиза (сольватированных электронов, свободных радикалов и др.), в результате образуются стабильные продукты радиолиза. Их вид, количество и распределение зависит от природы исходного вещества, дозы и энергии ионизирующего излучения.

К стабильным продуктам радиолиза также относятся стабилизированные заряды. Существование таких зарядов подтверждается следующими фактами: радиационная электропроводность полимеров значительно выше статической и имеет длительное время спада до значения статической проводимости по прекращению действия облучения [96]; возникновение фототока при освещении облученного полимера ИК-, видимым или УФ-светом [97]. Облучение полимеров приводит к возникновению термостимулированного тока (всплеск электропроводности при нагревании), отсутствующего при повторном нагреве по причине израсходованности запаса стабилизированных зарядов [98].

1.4.4. Электронные ловушки в полимерах.

Существование стабилизированных зарядов в полимерах объясняется наличием в них определенных электронных состояний (электронных ловушек). Ловушки бывают двух типов - физические и химические. Физически пойманный электрон может быть рассмотрен как существующий сам по себе, то есть не локализованный на специфической молекулярной орбитали, принадлежащей определенной молекуле. Предполагают, что такие электроны локализованы в микропорах, ассоциирующихся со структурными дефектами в неупорядоченной твердой среде. Размер таких микропор по оценкам [95] составляет несколько ангстрем. Концентрация и распределение физических

ловушек зависит главным образом от предыстории образца. Следует ожидать непрерывного распределения по глубинам для одинаковых типов ловушек из-за разной степени их совершенства [99].

В отличие от физически пойманных электронов, химически пойманные электроны могут быть рассмотрены как принадлежащие молекулам, имеющим большое сродство к электрону и остающиеся в пределах какой-то характеристической молекулярной орбитали этой молекулы. Эти ловушки характеризуются дискретным распределением глубин, отражающим сродство к электрону различных атомных групп составляющих химические ловушки. Вторая особенность химических ловушек это независимость их концентрации и распределения от условий приготовления образца. Химическими ловушками могут являться свободные радикалы, образованные в результате воздействия ионизирующего излучения [87], или примеси.

1.4.5. Кинетика РТЛ полимеров.

При повышении температуры, как было сказано выше, происходит высвобождение зарядов и их рекомбинация с ионами, с образованием молекулы в возбужденном состоянии. Разрушение электронных ловушек с высвобождением электронов является процессом, определяющим форму кривой термовысвечивания и температурное положение пиков, поскольку время жизни электрона в ловушке на несколько порядков превышает время жизни возбужденного состояния молекулы.

Рассмотрим кинетику данного процесса. Примем следующие обозначения: n_0 – концентрация ловушек, содержащих электроны в момент начала подъема температуры ($t=0$); $n(t)$ – концентрация ловушек, содержащих электроны в текущий момент времени t ; E_{TL} – энергия активации термолюминесценции; τ – среднее время ожидания выхода электрона из ловушки при температуре T , $\tau = \tau_0 \exp(E_{TL}/kT)$, $\tau_0 = 10^{-13}$ с; K – константа скорости процесса опустошения ловушек, $K = \tau^{-1}$.

В общем случае выражение для интенсивности люминесценции имеет вид:

$$I = -\alpha \frac{dn}{dt} \quad (10)$$

где I - интенсивность;

$\frac{dn}{dt}$ - скорость рекомбинации;

α - вероятность протекания рекомбинации по излучательному механизму.

Для кинетики первого порядка (при пренебрежимо малой вероятности повторного попадания электрона в ловушку) скорость опустошения ловушек при изменении температуры $T=T(t)$ имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = -Kn(t) = -\frac{n(t)}{\tau} = -\frac{n(t)}{\tau_0} \exp\left[-\frac{E_{TL}}{kT(t)}\right] \quad (11)$$

При условии, что температура изменяется по линейному закону: $T(t)=T_0+\beta t$, $\beta=dT/dt$, формула изменения концентрации примет вид:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n(t)}{\tau_0} \exp\left[-\frac{E_{TL}}{kT_0\left[1+\frac{\beta t}{T_0}\right]}\right] \quad (12)$$

Которое можно переписать, принимая, что $\beta t/T_0 \ll 1$ в виде дифференциального уравнения, относительно изменения концентрации:

$$\frac{dn}{n(t)} \cong -\frac{n(t)}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_{TL}}{kT_0}\right) \exp\left(\frac{E_{TL}\beta}{kT_0^2} t\right) dt \quad (13)$$

Проинтегрировав это уравнение с пределами интегрирования n_0 и $n(t)$ получим следующее выражение:

$$\ln\left(\frac{n(t)}{n_0}\right) = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_{TL}}{kT_0}\right) \left(\frac{kT_0^2}{E\beta}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{E_{TL}\beta}{kT_0^2} t\right)\right] \quad (14)$$

Поскольку:

$$-\frac{E_{TL}}{kT_0} + \frac{E_{TL}\beta}{kT_0^2} t = -\frac{E_{TL}}{k} \frac{1}{T_0} \left(1 - \frac{\beta t}{T_0}\right) \cong -\frac{E_{TL}}{k} \frac{1}{T_0\left(1 + \frac{\beta t}{T_0}\right)} = -\frac{E_{TL}}{k} \frac{1}{T_0 + \beta t} = -\frac{E_{TL}}{kT(t)}, \quad \text{то}$$

выражение для изменения концентрации электронных ловушек, содержащих электроны, примет вид:

$$n(t) = n_0 \exp \left[-\frac{1}{\tau_0} \frac{kT_0^2}{E_{TL} \beta} \left[\exp \left(-\frac{E_{TL}}{kT(t)} \right) - \exp \left(-\frac{E_{TL}}{kT_0} \right) \right] \right] \quad (15)$$

Из этого выражения легко получается выражение для интенсивности термолюминесценции, индуцированной ионизирующим излучением, первого порядка:

$$I[T(t)] = \alpha \frac{n_0}{\tau_0} \exp \left(-\frac{E_{TL}}{kT(t)} \right) \exp \left[-\frac{1}{\tau_0} \frac{kT_0^2}{E_{TL} \beta} \left[\exp \left(-\frac{E_{TL}}{kT(t)} \right) - \exp \left(-\frac{E_{TL}}{kT_0} \right) \right] \right] \quad (16)$$

При учете повторного попадания электронов в ловушку необходимо использовать кинетику второго порядка:

$$\frac{dn}{dt} = -Kn(t)^2 \quad (17)$$

Константа скорости рекомбинации в этом случае определяется не через период колебаний атомов в твердых телах, а через некую величину S' , имеющую размерность $[\text{см}^3 / \text{с}]$:

$$K = S' \exp \left(-\frac{E_{TL}}{kT} \right) \quad (18)$$

В случае линейного нагрева выражение для интенсивности принимает вид уравнения [100]:

$$I = n_0^2 S' \exp \left(-\frac{E_{TL}}{kT} \right) \left[1 + \left(\frac{n_0 S'}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_{TL}}{kT'} \right) dT' \right]^{-2} \quad (19)$$

Подробный вывод данного уравнения опущен, в силу того, что термолюминесценция, описываемая кинетикой второго порядка в работе не исследуется.

Константа скорости рекомбинации K увеличивается с температурой, в то время как число частиц, принимающих участие в рекомбинации, уменьшается. Поэтому число фотонов, испущенных в секунду, достигает максимума при

какой-то температуре. $\frac{dn}{dt} = 0$ - является условием этого максимума. Так, дифференцируя выражение (16) получаем, при линейной скорости нагрева β , выражение для температуры максимума:

$$T_m = \frac{E_{TL}}{k} \frac{1}{\ln \left[\frac{kT_0^2}{\tau_0 E_{TL} \beta} \right]} \quad (20)$$

Из условий максимума рассчитываются такая важная физическая величина, как энергия активации термолюминесценции:

$$E_{TL} = kT_m \ln \left[\frac{kT_0^2}{\tau_0 E_{TL} \beta} \right] \quad (21)$$

1.4.6. Электронные переходы в молекулах. Люминесценция.

Электрон, ставший квазисвободным, при рекомбинации с ионом образует молекулу в возбужденном состоянии. Возбужденное состояние молекул характеризуется мультиплетностью и имеет время жизни $\sim 10^{-7}$ с в случае синглетного состояния и $\sim 10^{-2} - 10$ с в случае триплетного. Переход из возбужденного состояния в основное приводит к возникновению свечения. При этом спектры свечения молекул состоят из широких полос. Появление полос в молекулярных спектрах связано с существованием в молекулах трех видов движения: электронного, колебательного и вращательного. В зависимости от степени перекрытия колебательно-вращательных составляющих контур электронно-колебательно-вращательной спектральной полосы может быть гладким, колоколообразным или обнаруживать тонкую структуру (рис. 14).

В соответствии с правилами отбора, излучательные переходы осуществляются только между состояниями одинаковой мультиплетности. Разрешенные синглет-синглетные переходы относят к флуоресценции. Однако с излучением квантов могут осуществляться также запрещенные триплет-синглетные переходы. Такой излучательный переход приводит к возникновению длинноволнового свечения – фосфоресценции. Излучательный

переход из триплетного состояния может также реализоваться по принципу замедленной флуоресценции. Один из механизмов ее возбуждения можно представить следующим образом (см. рис. 15). Молекулы, находящиеся на нулевом колебательном уровне ($v=0$) триплетного состояния, за счет внутренней колебательной энергии, а также тепловой энергии сообщенной извне, переходит на более высокие колебательные уровни этого состояния. В дальнейшем с колебательных уровней вследствие интеркомбинационной конверсии, может произойти переход в первое возбужденное состояние. Из этого состояния после релаксации по колебательным уровням до нижайшего состояния (на нулевой колебательный уровень) происходит излучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$.

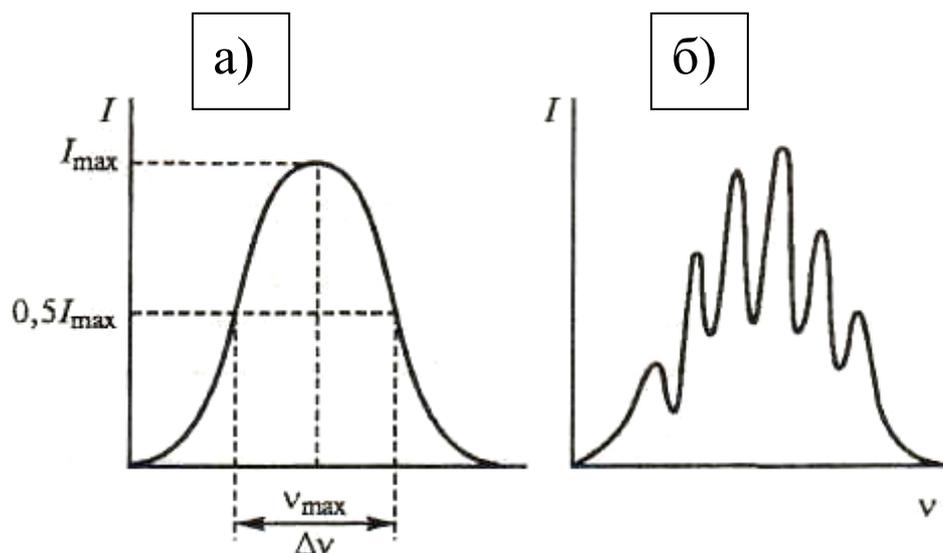


Рисунок 14. Формы полос в молекулярных спектрах: а – гладкая; б – с разрешенной тонкой структурой.

Энергия электронных переходов между возбужденным и основным состоянием зависит от характера химических связей в молекуле. В случае насыщенных углеводородов наблюдаются исключительно $\sigma \leftrightarrow \sigma^*$ - переходы, которые требуют относительно больших энергий возбуждения. Эти электронные переходы находятся преимущественно в вакуумной УФ-области между 100 и 200 нм.

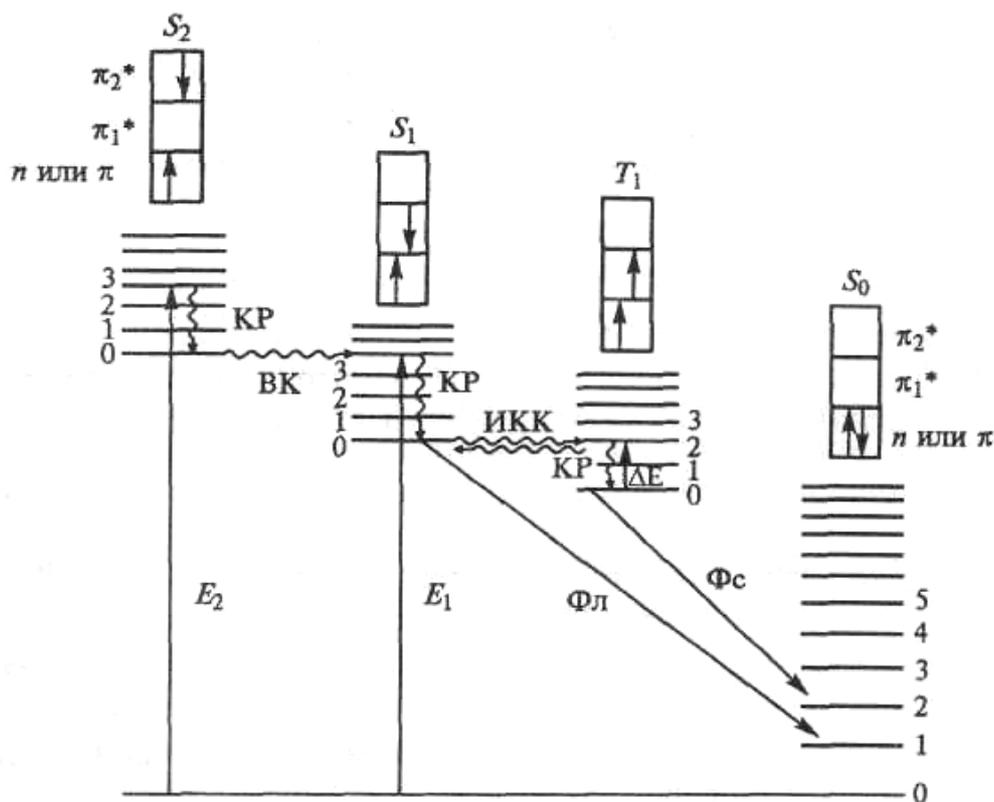


Рисунок 15. Диаграмма энергетических уровней и электронных переходов в молекуле: S_0 – основное синглетное состояние; S_1 и S_2 – первое и второе возбужденные синглетные состояния; T_1 – триплетное состояние; $\uparrow\downarrow$ – излучательные переходы; $\sim\sim \rightarrow$ безизлучательные переходы; E_1 и E_2 – энергии поглощенных фотонов

Во всех молекулах, имеющих π -электронную систему связей, могут быть возбуждены $\pi \leftrightarrow \pi^*$ - переходы. Это происходит в случае полиенов, полиинов, полиметинов, ароматических и гетероциклических соединений, а также хромофорных групп. Если двойные связи разделены одной или несколькими насыщенными группами, например $-\text{CH}_2-$, положение полосы люминесценции мало изменяется, по сравнению со свечением мономера. В сопряженных системах возможно взаимодействие всех π -электронов (делокализация электронов). По мере расширения π -электронной системы происходит сдвиг полос в сторону большей длины волны (батохромный).

В ненасыщенных молекулах, содержащих гетероатомы кроме $\pi \leftrightarrow \pi^*$ - переходов возможны $n \leftrightarrow \pi^*$ - переходы. Они соответствуют переходам электрона между несвязывающей атомной или гибридной орбитали (n -орбитали, локализованной на гетероатоме O, N, S и др.) и разрыхляющей π^* - молекулярной орбитали π -электронной системы. Типичными классами веществ, для которых наблюдаются эти переходы, являются кетоны и альдегиды. $n \leftrightarrow \pi^*$ - переходы известны кроме карбонильной для других функциональных групп, например C=S, C=N, N=N, N=O, эти группы называют хромофорами или хромофорными группами.

Так как насыщенные углеводороды не могут люминесцировать, то наблюдаемое свечение должно являться следствием электронных переходов в хромофорных группах, включенных в главную цепь, или примесных молекул. И в первом, и во втором случае должна происходить передача энергии возбуждения. Возможность миграции энергии возбуждения вдоль основной цепи насыщенных углеводородов рассматривалась в ряде работ. Так исследование спектров поглощения в области вакуумного ультрафиолета многих короткоцепных углеводородов позволило предложить модель перемещения экситона путем передачи возбужденных состояний по связям в цепи алканов [101, 102]. Теория перемещения экситона путем передачи возбужденных состояний по связям в цепи была распространена на полиалканы [103, 104], в частности, были рассмотрены ПЭ, полипропилен и полиизобутилен. Экситоны, мигрирующие вдоль связей C-C и имеющие среднюю энергию ≈ 8 эВ, будут, как правило, распространяться вдоль отдельной полимерной цепи и передаваться инородным молекулярным группировкам в этой цепи или вне её, но также могут передаваться на другую цепь [105].

1.4.7. РТЛ предельных углеводородов.

При исследовании ПЭ и парафинов с использованием метода радиотермомлюминесценции было обнаружено, что кривые свечения от этих

материалов проявляют сильную зависимость от типа излучения, молекулярной массы образца, способа его приготовления, дозы облучения и скорости разогрева.

РТЛ нормальных алканов.

Установлено, что термолюминесценция нормальных алканов зависит от четности атомов углерода в цепи [105]. Разогрев облученных алканов с четным числом атомов углерода обычно приводит к появлению двух близко расположенных максимумов на кривой свечения в интервале 90-120 К, одиночного максимума обусловленного присутствием растворенного кислорода, температура которого с ростом длины цепи равномерно понижается от 186 до 145 К, и одного или двух максимумов, расположенных в области предплавления. Причем все эти максимумы имеют приблизительно одинаковую интенсивность. В противоположность этому, у алканов с нечетным числом атомов углерода обычно наблюдают один интенсивный максимум термолюминесценции и несколько значительно более слабых максимумов. Положение интенсивного максимума зависит от длины цепи: так у *n*-декана он расположен около 90 К, у *n*-пентана около 140 К, а у *n*-гептана около 180 К. У алканов с нечетным числом атомов углерода кислородный максимум обычно не наблюдается. Полагают, что такое разделение кривых свечения происходит из-за различия в кристаллической структуре. Большинство нечетных алканов имеют гексагональную кристаллическую решетку, а большинство четных алканов – триклинную решетку. Это различие приводит к изменению структуры электронных ловушек и различию в освобождении электронов из этих ловушек.

РТЛ ПЭ.

Первыми работами по исследованию РТЛ ПЭ были работы Чарлзби и Партриджа. На кривой свечения от образцов полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) (рис. 16), облученного γ -излучением при температуре жидкого азота,

при скорости разогрева 3 К/мин они наблюдали четыре максимума – при 100 К, 102 К, 160 К и 205 К. Ими было отмечено, что введение в образец кислорода приводит к исчезновению двух высокотемпературных максимумов и появлению нового при 165 К. Исходя из этого, было сделано заключение, что первые два максимума возникают при рекомбинации ионов в кристаллических областях, в которые из-за стерических ограничений не может проникнуть кислород. Возникновение максимума при 160 К, по мнению авторов, обусловлено рекомбинацией стабилизированных зарядов на границе кристаллит-аморфная область, а максимум при 205 К обусловлен рекомбинацией в аморфных областях [106]. В работе Чарлсби и Бустеда на основании сравнения глубины ловушек с экспериментами по оптическому поглощению утверждается, что электронными ловушками, ответственными за появление первых двух низкотемпературных максимумов, являются винильные ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) и виниленовые ($-\text{CH}=\text{CH}-$) связи [88]. Известно, что такие группы могут появляться как на стадиях синтеза исходного ПЭ, так и при радиационном облучении полимера. Это наблюдение противоречит предположению этих же авторов о локализации электронных ловушек, ответственных за появление первых двух низкотемпературных пиков, в кристаллических областях, поскольку винильные и виниленовые связи должны были бы при кристаллизации вытолкнуться в неупорядоченную область, а при радиационном облучении в первую очередь страдают напряженные проходные молекулы.

На основании увеличения интенсивности РТЛ ПЭ, с увеличением толщины образцов, авторами был сделан вывод о том, что свечение происходит во всем объеме полимера.

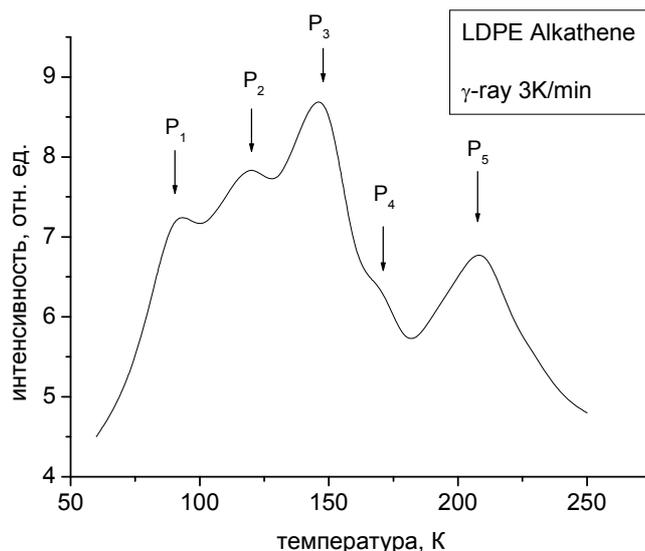


Рисунок 16. Кривая свечения ПЭНП, марки Alkathene[88].

Флеминг [57] в том же температурном интервале наблюдал три максимума на кривой свечения ПЭНП (рис. 17). К сожалению, автором не была указана ни молекулярная масса, ни способ приготовления образца. Максимумы термолюминесценции, по мнению автора, соответствуют осцилляторно-вращательному движению коротких боковых цепей, прикрепленных к главной цепи (пик при $T=110$ K), движению типа коленчатого вала коротких сегментов главной цепи между стерически разрешенными конфигурациями (пик при $T=170$ K) и переходу стеклования ($T=240$ K) [57]. Скорость разогрева, как и в работе [88], составляла 3 K/мин. Этим же автором были проведены опыты по влиянию отжига на кривую свечения. Отжиг образцов при 373 K приводил к падению интенсивности люминесценции. Поскольку отжиг сопровождается увеличением степени кристалличности [9], то был сделан вывод, что основной вклад в люминесценцию вносит рекомбинация зарядов, высвобождаемых при разрушении ловушек, расположенных в неупорядоченных областях.

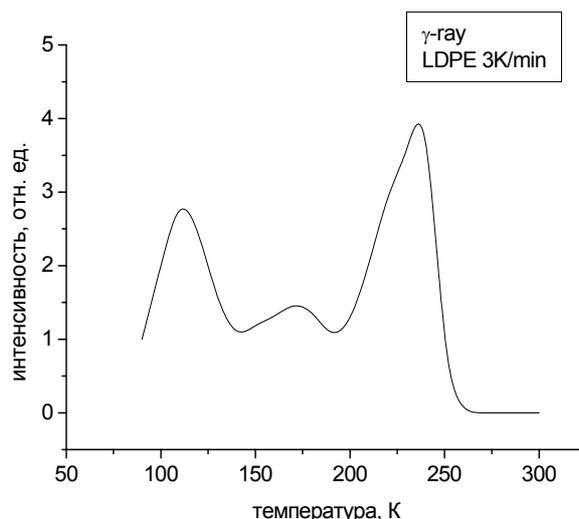


Рисунок 17. Кривая свечения полиэтилена низкой плотности [57].

Если в цитируемых выше работах не конкретизировался тип надмолекулярной структуры исследованных образцов полиэтилена, то в работе Златкевича и др. [56] была предпринята попытка выявить влияние типа надмолекулярной структуры на РТЛ на примере линейного ПЭ Rigidex с молекулярной массой $M_w=80\,000$. Исследовался исходный гранулированный полимер, монокристаллы, полученные кристаллизацией из раствора, кристаллы с преимущественно выпрямленной конформацией цепи, полученные кристаллизацией из расплава под давлением, а также пленки с кольцевыми и радиальными сферолитами. Нормированные кривые свечения приведены на рисунке 18. На всех образцах наблюдали интенсивный максимум при 125 К, появление которого авторы относили к локальной релаксации сегментов цепи, состоящих из нескольких мономерных звеньев или концевых групп, которая слабо зависит от особенностей надмолекулярной структуры. Для всех образцов наблюдались максимумы высвечивания в температурной области 140 – 170 К, причем их общее число и температурное положение приблизительно совпадали. Появление максимумов в этой области авторы объяснили релаксацией малых сегментов в аморфных участках, движением отдельных сегментов на поверхности полимерных кристаллов и переориентацией в

области вакансий дефектов типа Ренекера. Особое внимание было уделено максимуму, расположенному в температурной области 200-240 К (который они называют β -максимум). Переход в этой области, как правило, связывают с размораживанием в аморфных областях квазинеzáвисимой подвижности сегментов макромолекул, сравнимых по величине с сегментом Куна, и увеличением степени кооперативности их движения, т. е. коллективной релаксации или переходом стеклования. Характерной особенностью β -максимума в ПЭ является то, что изменение условий кристаллизации приводит к заметному смещению перехода по температуре. Авторами было показано, что на температуру β -максимума влияет образование микротрещин в неупорядоченных областях, которое приводит к снижению сегментальной подвижности и понижению температуры максимума.

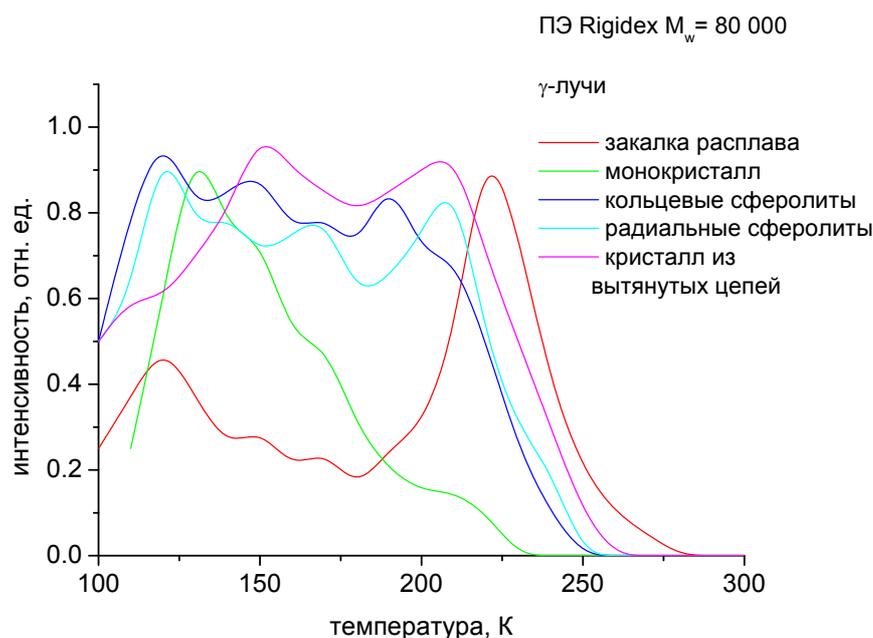


Рисунок 18. Кривые свечения образцов полиэтилена высокой плотности марки Rigidex, полученных при кристаллизацией в различных условиях [56].

Бойер [107] предположил, что в области β -релаксации на самом деле существует два релаксационных перехода, соответствующих размораживанию

молекулярной подвижности участков аморфной области ПЭ, обогащенных проходными цепями (высокотемпературная компонента) и «ресничками», свободными петлями и макромолекулами, не включенными в кристаллиты (низкотемпературная компонента). К аналогичному выводу пришли авторы работы [108], которые исследовали РТЛ линейного ПЭ марки Марлекс-5005 с молекулярной массой $M_w=100\ 000$ г/моль. Образцы готовили кристаллизацией из расплава, меняя режимы подачи и снятия давления, а также скорость охлаждения. Некоторые образцы подвергали одноосной деформации и отжигу. Было показано, что при одноосной деформации или закаливании происходит разделение β -максимума на две компоненты. Авторы полагают, что причиной этого разделения является различная степень напряженности участков аморфной области ПЭ, обогащенных теми другим вышеуказанными элементами структуры.

Кривые свечения записывали также от ориентированных образцов ПЭ с разной степенью вытяжки λ , облученных при комнатной температуре [109]. Изучали влияние одноосного растяжения на вид кривой свечения. Наблюдали высокотемпературную радиотермолюминесценцию при 330 К, которую соотносили с α -релаксационным переходом. На основании анализа кривых свечения было сделано предположение, что высокотемпературная радиотермолюминесценция определяется переориентационным движением цепей между кристаллитами и в объеме кристаллитов. Было показано, что при переходе ламеллярной структуры в фибриллярную, происходит увеличение интенсивности термостимулированной люминесценции (рис. 19). Интенсивность радиотермолюминесценции экспоненциально растет с ростом кратности вытяжки $\lambda > 10$. Как полагают авторы, увеличение интенсивности является следствием распрямления проходных молекул между соседними кристаллитами в пределах фибрилл, приводящего к увеличению концентрации электронных ловушек.

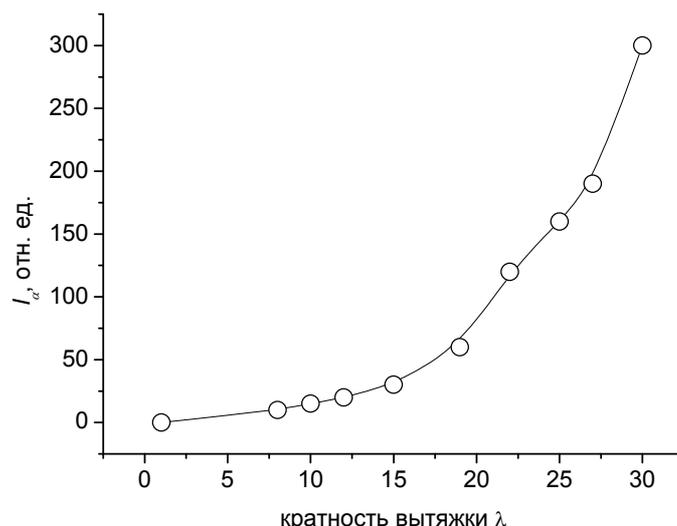


Рисунок 19. Кривая зависимости интенсивности α -максимума от степени вытяжки ориентированного полиэтилена [109].

Влияние дозы облучения на радиотермолюминесценцию полиэтилена.

Наряду с исследованием зависимости радиотермолюминесценции от надмолекулярной структуры изучали влияние дозы излучения на интенсивность и форму кривой свечения. Интенсивность максимумов радиотермолюминесценции линейно зависит от дозы. В интервале 0,1-5 Мрад эта интенсивность различна для различных максимумов. При дозе 5-50 Мрад интенсивность начинает равномерно уменьшаться [105, 106]. При превышении дозы в 2 Мрад наблюдается смещение β -максимума в сторону низких температур. Причиной этого является возрастание подвижности вследствие накопления газообразных продуктов радиолиза [57].

Спектр термолюминесценции ПЭ.

Ценную информацию относительно механизма радиотермолюминесценции можно извлечь из спектрального анализа свечения. Самые первые опыты по исследованию спектрального состава показали наличие двух широких полос свечения. Обнаруженные полосы люминесценции при 470 и 350 нм были отнесены к фосфоресценции и флуоресценции

примесных молекул, таких как фенантрен, бензойная кислота, нафталин, антрацен и алкиларилкетон [111]. Исследование спектров люминесценции до и после отмывки показало, что такие люминесцирующие молекулы, как фенантрен и антрацен, обычно содержатся только в аморфных участках, молекулы бензойной кислоты и алкиларилкетонов – в его кристаллитах, а некоторые производные нафталина присоединены к макромолекулам и, как правило, также содержатся в аморфных участках. Тенденция различных молекул накапливаться в различных участках структуры являлась причиной изменения спектра с изменением температуры. Было высказано предположение, что примесные молекулы попадают в материал на различных стадиях переработки [112].

Помимо свечения примесных молекул, люминесцентными центрами в полимерах могут быть, как было сказано выше, хромофорные группы, прикрепленные к основной цепи. Было обнаружено, что в линейных полиэтиленах, основными люминесцентными центрами являлись карбонильные группы. Причем именно карбонильные группы, прикрепленные к концам главных цепей, вносили наиболее значительный вклад в люминесценцию [90].

Помимо вклада люминесцентных центров в свечение образца в различных температурных областях, перераспределение интенсивности полос может быть вызвано температурным тушением фосфоресценции. Причиной тушения фосфоресценции с увеличением температуры является увеличение доли безызлучательных переходов из триплетного состояния в основное (колебательной конверсии) [113, 114]. Также изменение положения полос люминесценции может быть обусловлено рекомбинацией электронов из различных по глубине электронных ловушек. Авторами [115] было обнаружено смещение спектра в сторону больших длин волн с увеличением температуры. По предположению авторов данное смещение обусловлено увеличением рекомбинации с ростом температуры доли электронов стабилизированных на глубоких центрах захвата. Как известно с увеличением дозы облучения

происходит накопление продуктов радиолиза, которые могут служить глубокими электронными ловушками. В работе [91] было показано, что с увеличением дозы увеличивается длинноволновая компонента спектра излучения, что, по мнению авторов, подтверждает предположение о влиянии глубины ловушки на спектр свечения.

Электронные ловушки в ПЭ.

Наиболее распространенным и легко реализуемым методом определения глубины стабилизированных при радиолизе электронов является метод оптического отбеливания. Суть данного метода заключается в варьировании длины волны излучения освещающего полимер, подвергнутый ионизирующему излучению, при этом в случае совпадения энергии кванта отбеливающего света и глубины ловушки наблюдают увеличение электропроводности, либо вспышку люминесценции. Помимо исследования оптического поглощения ионизированных образцов электронные ловушки изучались в опытах по электрическому пробое полиэтилена [26] и опытах по механоэмиссии электронов [116].

На основании результатов, полученных при отбеливании образцов, предполагают, что в ПЭ существует широкий спектр электронных ловушек, причем энергия активации оптического высвобождения (оптическая глубина) этих ловушек непрерывно меняется от десятых эВ до 1-3 эВ.

Электронными ловушками могут быть:

- 1) конформационные дефекты и межмолекулярные микрополости (размером порядка единиц ангстрем),
- 2) структурные дефекты макромолекул, стенки которых образованы ненасыщенными связями,
- 3) примесные акцепторы,
- 4) свободные радикалы.

Эксперименты по электронному парамагнитному резонансу [117] и теоретические расчеты [118] показали, что ловушки первого типа являются мелкими, т. е. их глубина не превышает 1 эВ. Глубина же ловушек второго и третьего типа отражает сродство к электрону соответствующей функциональной группы или примесной молекулы и может достигать 3 эВ [119].

В ряде работ проводилось исследование влияния оптического отбеливания на форму и интенсивность кривой свечения [87, 120-123]. Однако какой-либо общей закономерности обнаружить не удалось. В каждом случае на распределение электронных ловушек по глубине значительное влияние оказывали условия синтеза полимера и способ приготовления образца.

Механизмы высвобождения электронов из ловушек при нагреве образца могут быть следующими: термоактивационное высвобождение за счет локальных флуктуаций тепловой энергии [95, 124]; термоактивационное разрушение ловушек при температурах ниже температуры плавления (данный механизм подходит только для ловушек физического типа) [87, 89, 100, 120]; туннелирование через потенциальный барьер к близлежащему люминесцентному центру [115, 125].

* * *

Основным методом исследования молекулярной подвижности в нашей работе был выбран метод термолюминесценции с использованием в качестве ионизирующего источника маломощной низкотемпературной плазмы (НТП) высокочастотного газового разряда. Выбор НТП в качестве активирующего воздействия был обусловлен малой глубиной проникновения медленных электронов плазмы ($E < 100$ эВ) в полимер и возможностью, поэтому, исследовать приповерхностные нанослои материала [126]. Вопросу взаимодействия плазмы с полимерами посвящена следующая глава.

1.4. Взаимодействие НТП с полимерами.

Воздействие низкотемпературной газоразрядной плазмы на полимерные материалы приводит к протеканию плазмохимических реакций на поверхности и в приповерхностных слоях этих материалов с образованием продуктов плазмолиза. Причинами, инициирующими эти реакции, являются активные компоненты плазмы: ионы, возбужденные и нейтральные молекулы, кванты ультрафиолетового излучения и электроны. Все эти компоненты по отдельности вызывают в полимерных материалах различные изменения химической и физической структуры. А плазмохимические реакции являются результатом комбинированного воздействия вышеуказанных компонентов. Количественное соотношение и энергии активных компонентов зависят от типа газового разряда и его характеристик.

Газоразрядная плазма представляет собой частично ионизованный газ (степень ионизации меньше 10^{-4}), в котором концентрация заряженных частиц (электронов, ионов) поддерживается за счет ионизации атомов и/или молекул плазмообразующего газа ударами электронов, ускоряемых во внешнем электромагнитном поле. Таким образом, плазмохимические реакции происходят в открытых в термодинамическом смысле системах, так как НТП является неравновесной системой, и для поддержания её ионизованности необходимы внешние источники энергии. Газовый разряд реализуется в лабораторных условиях с помощью генераторов различного типа. Газовые разряды прежде всего определяются типом используемого генератора и могут быть разрядами: постоянного тока, низкочастотными (50 - 450 кГц), радиочастотными (13.56; 27.12 МГц) и микроволновыми (915 МГц; 2.45 ГГц). В общем случае, удельная мощность, давление газа, конфигурация электродов и частота приложенного поля являются основными параметрами плазмы, определяющими кинетику взаимодействия плазмы с полимерами.

Основными активными элементами плазмы, приводящими к изменениям в приповерхностных слоях полимеров, являются заряженные частицы – электроны и ионы. Движение заряженных частиц в электромагнитном поле определяется полярностью поля (в случае разряда постоянного тока), его частотой (в случае разряда переменного тока), напряженностью поля и концентрацией самих заряженных частиц и нейтральных атомов.

Газовый разряд в постоянном электромагнитном поле позволяет выделять отдельные активные компоненты плазмы, и в зависимости от того в какую область газового разряда помещен полимерный материал, в нем протекают различные плазмохимические реакции. На примере полиимидных пленок в литературе показано [127], что при помещении полимера в различные области газового разряда постоянного тока поверхность полимера приобретает избыточный заряд различного знака. Образование положительного заряда на поверхности пленки, обращенной к аноду, возможно за счет действия положительных ионов плазмы, взаимодействие которых с поверхностью полимера может приводить к отрыву электронов от макромолекул. На поверхности пленки, обращенной к катоду, наблюдают возникновение избыточного отрицательного заряда, его образование вызвано инжекцией электронов из плазмы [128].

В случае же использования газового разряда переменного тока действие ионной компоненты незначительно. В этом случае определяющее значение имеет электронная компонента и вакуумный ультрафиолет. Однако даже в таком случае разница в подвижностях электронов и положительных ионов приводит к образованию отрицательного потенциала на изолированной поверхности, контактирующей с плазмой, по отношению к плазме. Величина потенциала близка к значению kT_e , где T_e – температура электронов в плазме. В результате этого бомбардирующие поверхность электроны теряют часть своей кинетической энергии на преодоление тормозящего потенциала, а те

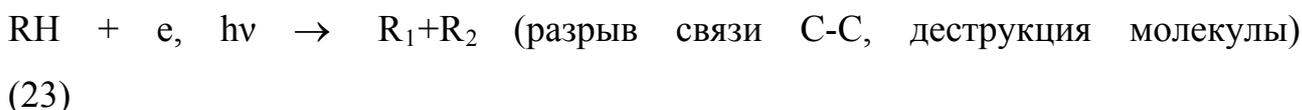
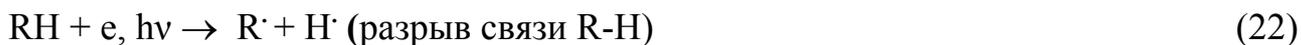
положительные ионы, которые достигают поверхности, наоборот, увеличивают свою первоначальную энергию.

Распределение электронов по энергиям в НТП определяется приведенной напряженностью электрического поля E/N (E – напряженность электрического поля внутри плазмы, N – суммарная концентрация частиц плазмы) или E/P (где P – давление плазмообразующего газа) [129]. Величина приведенной напряженности в НТП устанавливается на таком уровне, чтобы выполнялось условие баланса зарядов, т. е. чтобы скорость образования зарядов равнялась скорости их гибели. Таким образом, НТП является самосогласованной системой. Важно отметить что, так как НТП является неравновесной системой, а температуры (и энергии) ее тяжелых частиц (ионов, атомов, молекул $E \sim 300\text{K}(0,026\text{эВ})$) и электронов ($E=10-100$ эВ) значительно отличаются, то функция распределения электронов по энергиям и скоростям не описывается уравнением Максвелла-Больцмана, а является специфической для каждой конкретной системы. Взаимодействие заряженных активных компонент плазмы с поверхностью полимеров приводит к реакциям, сходных по механизму с радиационно-химическими реакциями.

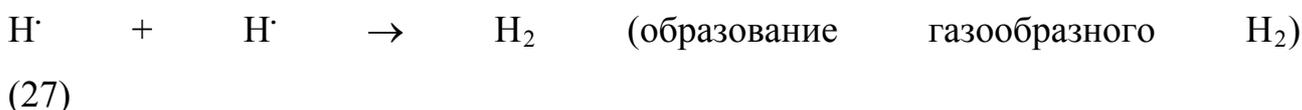
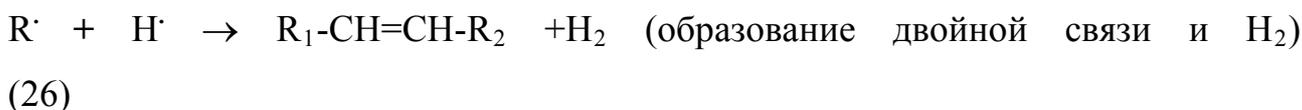
Существенная доля энергии, поглощаемой в плазме, может превращаться посредством цепочки плазмохимических реакций в УФ-излучение. УФ-излучение может инициировать в твердом теле определенные фотохимические реакции, специфика которых определяется структурой молекулы, энергией светового кванта и сечением поглощения. Интенсивность излучения плазмы в области наиболее высокоэнергетичного вакуумного ультрафиолетового излучения (диапазон 110-180 нм) может достигать $10^{13} - 10^{14}$ квант/см²с. Эта величина зависит от мощности и объема плазмы, давления и рода газа, а также от концентрации примесей в плазме.

В случае взаимодействия плазмы с наиболее простыми по химическому строению полимерами – полиолефинами, основными продуктами взаимодействия электронов и УФ-излучения являются свободные радикалы,

ненасыщенные соединения, межмолекулярные сшивки, газообразные продукты (преимущественно молекулярный водород) [130].



Активные первичные продукты могут вступать во вторичные реакции :



Количество этих продуктов плазмолиза, толщина слоя, в котором они образуются, распределение их по толщине этого слоя и скорость образования зависят, как от параметров плазмы, так и от времени воздействия плазмы на полимер.

В работах [131, 132] было изучено накопление радикалов, транс-виниленовых связей и поперечных сшивок под воздействием импульсного газового разряда (частота импульсов 50 Гц, амплитуда 20 кВ), на поверхность ПЭ, при различных давлениях (от 10^{-1} тор до 50 тор) плазмообразующих газов при 77 К. Было установлено, что накопление свободных радикалов определяется воздействием УФ-излучения плазмы лишь при сравнительно высоких давлениях (20-50 торр), тогда как при низких давлениях накопление радикалов связано с действием электронной компоненты разряда. Увеличение концентрации радикалов происходит линейно со временем обработки плазмой, а затем выходит на насыщение. Временное положение точки насыщения зависит от давления плазмообразующего газа и составляет примерно 25 минут для давления газа 10^{-1} – 1 торр и примерно 40 минут для давления газа 10 торр.

При высоких давлениях плазмообразующего газа (20 - 50 торр) насыщение наступает гораздо быстрее, примерно через 5 минут после начала обработки полимера плазмой, но концентрация радикалов в этом случае в несколько раз меньше. Скорости образования двойных связей и сшивок в начале накопления в 2,5-3 раза превышают скорость образования радикалов. Образование радикалов при импульсном разряде распространяется до глубин 30-40 мкм.

Количество молекулярного водорода, накопившегося в образце ПЭ при плазмолизе, пропорционально времени воздействия плазмы вплоть до 10-15 минут. При этом толщина слоя, в котором образуется водород, составляет 2-4 мкм. Толщина слоя, в котором образуются двойные связи согласно оценке авторов, составляет 2,4 мкм при времени обработки плазмой 30 мин. Скорость образования водорода заметно больше скорости образования двойных связей в начальный момент плазмолиза, а после 10-15 минут обработки эти скорости примерно сравниваются. Возможно, что образование молекулярного водорода и транс-виниленовых связей на конечном участке происходит в результате одного химического акта. Толщину слоя сшивок авторы измеряли спустя примерно одну минуту после воздействия плазмы, и она оказалась 0,8 мкм. С увеличением времени действия плазмы толщина сшитого слоя возрастает примерно пропорционально $t^{0,5}$. После 120 мин обработки толщина сшитого слоя, достигала 1,6 мкм. По мнению авторов, сшивание поверхностного слоя обусловлено действием УФ излучения плазмы.

Воздействие стационарного высокочастотного разряда отличается от импульсного. Установлено, что при стационарном разряде продукты плазмолиза образуются в поверхностном слое меньшей толщины, чем в случае импульсного разряда [132-134]. Начальные скорости накопления продуктов в стационарном разряде оказались также меньше, чем в импульсном разряде сравнимой удельной мощности. Было показано, что с увеличением удельной мощности высокочастотного разряда пропорционально возрастают начальные скорости образования продуктов. При времени обработки ПЭ 10 минут и

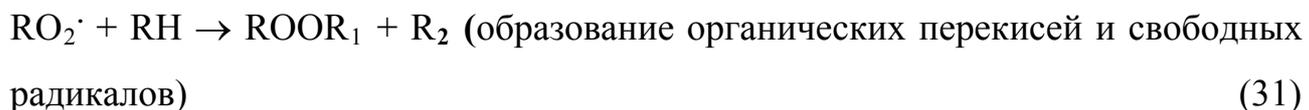
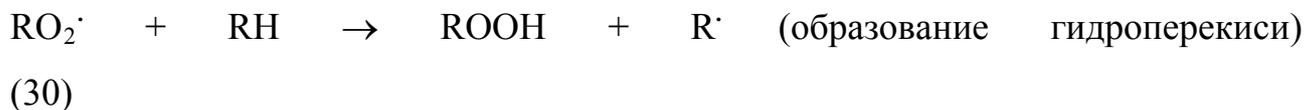
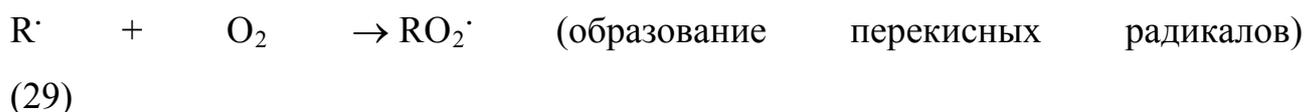
удельной мощности $0,14 \text{ Вт/см}^3$ толщина слоя, в котором образуются двойные связи, составляет $1,2 \text{ мкм}$, а при времени обработки 100 мин – $1,8 \text{ мкм}$. При увеличении мощности в два раза толщина слоя изменяется незначительно - на несколько десятых микрона. Начальная скорость накопления двойных связей линейно зависит от удельной мощности и составляет примерно $0,8 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и $1,5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-3} \text{ мин}^{-1}$ для мощностей $0,14 \text{ Вт/см}^3$ и $0,35 \text{ Вт/см}^3$, соответственно. В стационарном разряде в отличие от импульсного разряда скорость распыления пленки оказалась заметно большей. Как было показано в [134], вес образца со временем уменьшается по линейному закону. При этом скорость распыления пропорциональна мощности разряда. Скорость распыления линейно возрастала от $0,2 \cdot 10^{-3}$ до $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ мг/см}^2$ при увеличении удельной мощности от $0,04$ до $0,35 \text{ Вт/см}^3$.

Так как водород – конечный продукт в реакциях образования двойных связей, сшивок и радикалов, то толщина слоя, в котором образуется водород, должна соответствовать глубине, на которой образуются эти продукты. Начальная скорость накопления молекулярного водорода возрастает с увеличением удельной мощности по линейному закону [132]. Образование стабильных продуктов на глубине $1\text{-}2 \text{ мкм}$ может быть вызвано только действием высокоэнергетических электронов и УФ-излучения плазмы. При увеличении удельной мощности происходит, как возрастание интенсивности резонансного УФ-излучения, так и увеличение концентрации электронов, в том числе и высокоэнергетических. Оба этих фактора, как считают авторы, по видимому и приводят к увеличению скорости накопления продуктов плазмолиза.

Из сравнения импульсного и стационарного разрядов можно заключить, что при воздействии плазмы импульсного разряда на поверхность ПЭ продукты реакции образуются в поверхностном слое существенно большей толщины, чем в стационарном разряде. В наибольшей степени это проявляется для алкильных радикалов, накопление которых при действии стационарного разряда

происходит до глубины около 1,5 мкм, тогда как действие импульсного распространяется до 30-40 мкм. Как было показано в [132], радикалы на таких глубинах образуются в основном под действием высокоэнергетических электронов плазмы. В импульсном разряде становится существенным вклад процессов, протекающих в нестационарных условиях, когда объемный заряд еще мал, и поле в разрядном промежутке в основном определяется приложенным напряжением. В этих условиях доля высокоэнергетических больше, и их роль в образовании продуктов плазмолиза существенна. В стационарном разряде напряженность поля ниже, и доля высокоэнергетических электронов значительно меньше.

Определенным образом на плазмохимические реакции влияет и природа плазмообразующего газа. При использовании плазмообразующего газа, содержащего кислород, возможны вторичные реакции следующего вида [130]:



При плазмохимическом окислении всегда наблюдается конкуренция двух процессов: травления с образованием газообразных продуктов и генерации кислородсодержащих групп в поверхностном слое полимера. Как результат этого, степень окисления поверхности полимера существенно зависит от его химического состава и может варьироваться с помощью таких параметров процесса, как время обработки и мощность разряда. Процесс образования кислородсодержащих групп, как было показано в [135], доминирует на начальной стадии обработки, после чего перекрывается процессом травления, приводящем преимущественно к образованию газообразных продуктов.

Окисление может происходить также в результате обработки полимера в плазме инертных газов и последующего контакта с кислородом воздуха. В этом случае кислородсодержащие группы являются результатом вторичных реакций свободных радикалов, образующихся при действии плазмы, с кислородом воздуха. Впервые это было показано Герензером [136], который зарегистрировал фотоэлектронные спектры ПЭ сразу после обработки в плазме Ar и N₂ без доступа воздуха, а затем после контакта с атмосферой. Сразу после обработки в плазме Ar им не было замечено изменения элементного состава ПЭ. Однако после контакта с атмосферным воздухом были зарегистрированы характерные пики кислородсодержащих групп.

* * *

В данной работе в качестве ионизирующего источника использовалась высокочастотная низкотемпературная плазма аргона со следующими параметрами: $E \approx 100 \text{ В/см}$, $P = 10^{-1} \text{ торр}$. Время воздействия составляло 1 секунду, а вкладываемая мощность $0,004 \text{ Вт/см}^3$. При таких условиях приведенная напряженность составляет $1 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{торр/см}$, что соответствует толщине активируемого слоя $\sim 5 - 10 \text{ нм}$ [126]. Малая мощность используемого разряда практически не приводит к химическому модифицированию приповерхностного слоя, что было подтверждено исследованием образцов до и после воздействия разряда с использованием ИК-спектроскопии НПВО, о чем будет сказано в соответствующем разделе.

Постановка задачи.

Как уже неоднократно отмечалось во введении и литературном обзоре, важным аспектом физики полимеров остается вопрос об особенностях молекулярной подвижности в приповерхностных слоях по сравнению с

объемом. Актуальность исследования поверхности полимерных материалов обусловлена тем, что в настоящее время полимерные материалы все больше и больше используются в виде ультратонких пленок (например, в полимерных светодиодах), т. е. объектов с высоким соотношением «поверхность/объем», в которых роль поверхностных явлений исключительно высока. Полимеры широко используются также в качестве интерфейсов и покрытий, где важны свойства поверхности, в искусственных суставах, в которых главную роль играют трибологические характеристики поверхности, в новых технологических процессах для производства высокопрочных материалов непосредственно из продуктов синтеза, спекаемых в процессе переработки, и др. Знание параметров, определяющих молекулярную подвижность в приповерхностных нанослоях полимеров, позволит находить научно-обоснованные пути создания полимерных материалов с заранее заданными адгезивными, электрическими, трибологическими, химическими и др. свойствами поверхности.

Как было показано, в нашем обзоре (глава 1.3) молекулярная подвижность в приповерхностных нанослоях полимеров к настоящему времени изучена в очень малой степени. К тому же исследователями остался незаслуженно обойденным такой метод, как метод плазмоиндуцированной термолюминесценции (ПИТЛ), позволяющий получать информацию о релаксационных процессах, протекающих в приповерхностных нанослоях исследуемого материала, и судить о подвижности молекулярных групп и сегментов молекул в различных температурных диапазонах. Располагая уникальным, недавно созданным с участием ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Нанолюминографом, работа которого основана на явлении ПИТЛ, мы имели возможность использовать этот исследовательским метод в данной работе.

Цель работы заключалась в выявлении взаимосвязи молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях полимеров с особенностями и характеристиками их надмолекулярной структуры.

В качестве объекта исследования был выбран линейный полиэтилен. Выбор объекта исследования был обусловлен двумя причинами. Во-первых, потому что, как уже было сказано в введении, в последнее время сфера применения полиэтилена значительно расширилась, а требования к свойствам поверхности и приповерхностных слоев значительно возросли. И, во-вторых, потому что полиэтилен может быть закристаллизован в самых разных морфологических формах, что делает его исключительным модельным материалом для многих исследований в физике полимеров.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- Выяснение влияния различных типов надмолекулярных структур, формирующихся при кристаллизации, на молекулярную подвижность в приповерхностных нанослоях полимеров.
- Изучение молекулярной подвижности в приповерхностных слоях реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных непосредственно в процессе суспензионного синтеза.
- Выявление различия между молекулярной подвижностью в приповерхностных слоях и в объеме полимера.
- Оценка изменений в молекулярной подвижности в приповерхностных слоях реакторных порошков в результате воздействия механических и тепловых полей.

Глава 2. Объекты и методики исследования.

2.1. Объекты исследования.

Исследование пленок полученных кристаллизацией из расплава. Объектами исследования для выяснения влияния морфологии надмолекулярных образований на стабилизацию зарядов и молекулярную

динамику в приповерхностных слоях были выбраны образцы предельных углеводородов различной молекулярной массы, полученные при различных условиях кристаллизации. Исходными материалами служили:

- поликристаллический *n*-эйкозан, синтезированный фирмой Sigma Aldrich, (химическая формула – $C_{20}H_{42}$, молярная масса $M=262$ г/моль, длина цепи $\sim 2,5$ нм);
- насцентный порошок линейного ПЭ Т-24, синтезированный в НПО «Пластполимер», с использованием титано-магниевого катализатора, (средневесовая молекулярная масса $\overline{M}_w = 60$ тыс. г/моль, длина цепи $\sim 0,6$ мкм) (ПЭ-I);
- насцентный порошок линейного ПЭ марки Rigidex, со средневесовой молекулярной массой $\overline{M}_w = 250$ тыс. г/моль и, соответственно, длиной цепи $\sim 2,5$ мкм (ПЭ-II);
- два типа насцентного порошка СВМПЭ, синтезированных в разных условиях. Насцентный порошок СВМПЭ марки Stamylan (СВМПЭ-S), синтезированный фирмой DSM, Голландия со средневесовой молекулярной массой $\overline{M}_w = 1,8$ млн. г/моль, и, соответственно, длиной цепи ~ 18 мкм. Насцентный порошок СВМПЭ М30 (СВМПЭ-M), синтезированный в Институте физико-органической химии НАНБ в суспензионном процессе в *n*-гептане при температуре 30°C на высокоактивной титанхлоридной каталитической системе, модифицированной Mg-органическим соединением, со средневесовой молекулярной массой $\overline{M}_w = 2,5$ млн. г/моль, и, соответственно, длиной цепи ~ 25 мкм.

Из исходных материалов путем кристаллизации из расплава получали пленки. Для того, чтобы иметь возможность исследовать истинную структуру поверхности полимера, которая ни с чем в процессе кристаллизации расплава не соприкасалась бы, пленки для исследования готовили в две стадии. На первой стадии получали пленки путем прессования реакторного порошка между двумя фольгами из алюминия в лабораторном прессе Carver (США,

модель 3912) в течение 15 минут под давлением 46 МПа при температуре 180°C с последующим охлаждением со скоростью $0,7^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры 40°C . На второй стадии проводили перекристаллизацию полученных пленок, (освободив предварительно одну сторону пленки от фольги) в откачиваемой до форвакуума камере, чтобы исключить возможность окисления полимера. Камеру погружали в термостат, нагретый до температуры 180°C , выдерживали в течение 1000 сек и охлаждали либо со скоростью около $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, путем погружения всей камеры в воду с тающим льдом (закалка) либо, понизив температуру до 125°C , выдерживали при этой температуре 6 часов (изотермическая кристаллизация) с последующим остыванием камеры в термостате со скоростью около $0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Для образцов, полученных закалкой расплава, к обозначению исходного насцентного полимера добавляли индекс "з" (например ПЭ-Из), а для образцов, полученных изотермической кристаллизацией, индекс "к" (например ПЭ-Ik).

Столь длительную выдержку расплава при температуре более, чем на 40°C , превышающей температуру плавления полимера, осуществляли с целью уничтожения т.н. «памяти расплава» (долгоживущих центров кристаллизации), которая особенно сильно проявляется в сверхвысокомолекулярном полиэтилене [138]. Толщина пленок составляла 100 мкм. Схематически процесс перекристаллизации показан на рисунке 20.

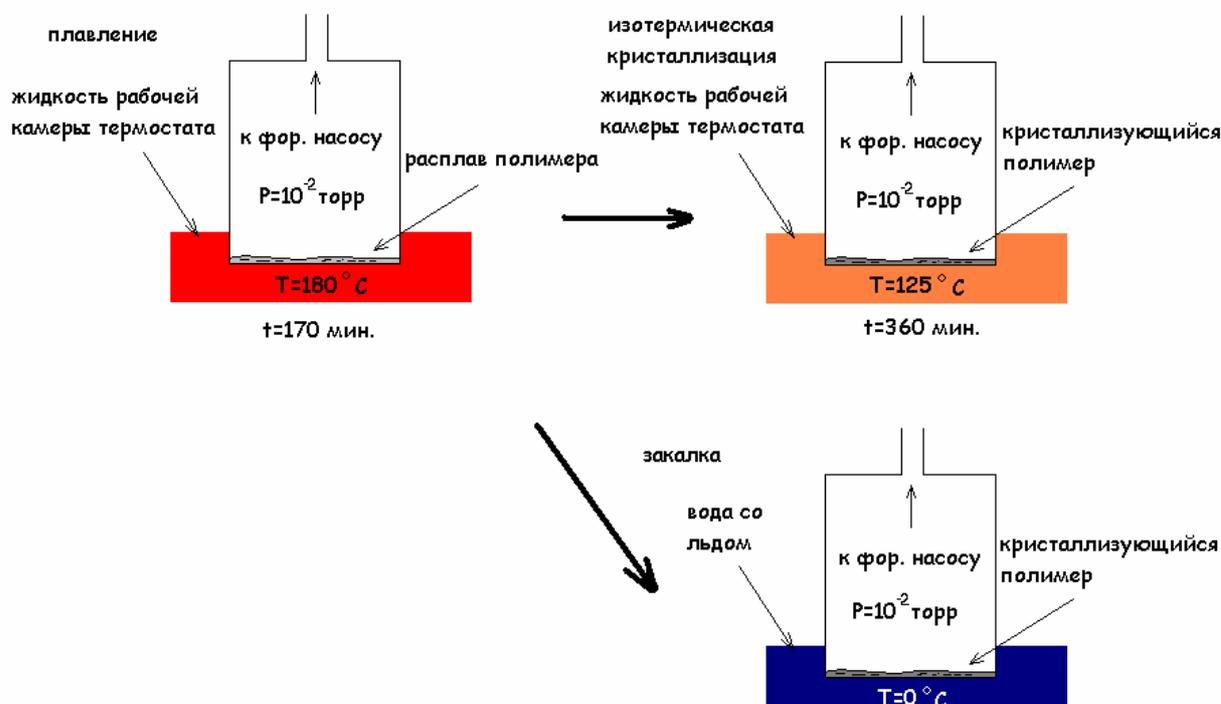


Рисунок 20. Схема перекристаллизации.

Рисунок 20. Схема перекристаллизации образцов.

Для приготовления пленок *n*-эйкозана исходные поликристаллы расплавляли непосредственно на алюминиевой подложке при температуре 40⁰С, которую затем охлаждали до комнатной температуры. Образец поликристаллической пленки обозначали "П".

Исследование структуры поверхности насцентных порошков СВМПЭ и пленок полученных из них методами гель-формования и спекания. Для выяснения влияния условий синтеза на надмолекулярную структуру и молекулярную динамику в приповерхностных слоях насцентных частиц были выбраны следующие порошки СВМПЭ.

- те же самые порошки СВМПЭ, которые использовались для получения перекристаллизованных пленок, а именно СВМПЭ-S и СВМПЭ-M.
- реакторные порошки СВМПЭ, со средневязкостными молекулярными массами $M_n = 10^6$ г/моль (СМПЭ-Н1), $M_n = 3 \cdot 10^6$ г/моль (СВМПЭ-Н2) и $M_n = 4.4 \cdot 10^6$ г/моль (СВМПЭ-Н3), синтезированные в Институте катализа им. Г.К. Бореского СО РАН, (г. Новосибирск) на нанесенных титан-магниевого катализаторах. Условия синтеза реакторных порошков серии Н приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия синтеза реакторных порошков серии Н.

Полимер	Тип катализатора	Содержание титана в катализаторе, wt. %	<i>d</i> частиц катализатора, μm	T_{0C}^{pol} , °C	Давление мономера, atm	Выход полимера, kg/g	M_n , 10 ⁶ , g/mol
ПЭ-Н1	ТС-42	3.1	11	58	2.0	8	0.96

ПЭ-Н2	ТС-Д-71	3.4	3.5	45	1.2	18	3.0
ПЭ-Н3	ТС-Д-95	3.4	5	50	3.5	44	4.42

Для выяснения влияния молекулярной динамики на способность реакторного порошка к компактизации и спеканию из порошков СВМПЭ-S и СВМПЭ-M готовили монолитные пленки. Компактизацию проводили при комнатной температуре, давлении 95 МПа в лабораторном прессе Carver (США, модель 3912) в течение 5 минут с использованием специальной формы. При компактизации получали монолитные непрозрачные заготовки, которые затем подвергали процедуре спекания. Спекание проводили в течение 30 минут между алюминиевыми фольгами в том же лабораторном прессе при давлении 95 МПа и температуре 120⁰ С. Образцы полученные компактизацией обозначали СВМПЭ-Sкомп и СВМПЭ-Mкомп, а спеканием соответственно СВМПЭ-Sсп и СВМПЭ-Mсп.

Для сравнительного исследования поверхности образцов СВМПЭ, полученных при различных условиях структурообразования использовали порошок СВМПЭ-S. Получение пленок кристаллизацией из расплава описано выше. А пленки ксерогеля готовили из раствора СВМПЭ-S по методу геле-технологии [139]. Пробирку с суспензией частиц порошка в декалине с концентрацией 1,5_{в/в}% полимера и 0.01_{в/в}% антиоксиданта, ди(трет-бутил)-п-крезола, помещали в термостатируемую жидкость, нагретую до температуры 100⁰С и повышали температуру при постоянном перемешивании раствора тefлоновой мешалкой (1 об/сек с перемещением ее вверх и вниз; при этом каждый раз изменяли направление вращения) до тех пор, пока не возникало сопротивление свободному перемешиванию. Обычно это происходило при достижении температуры 120-123⁰С. Тогда перемешивание прекращали, температуру поднимали до 160⁰С, пробирку закрывали тefлоновой пробкой с обратным холодильником и оставляли при этой температуре на 1 час. После чего раствор выливали в чашку петри, фильтровальной бумагой удаляли избыток чистого растворителя, получающийся при охлаждении геля до

комнатной температуры и сушили на воздухе в течение месяца до полного испарения остатков растворителя. Толщина получающегося ксерогеля составляла 10-70 мкм. Образец обозначали СВМПЭ-Sp.

2.2. Исследование морфологии поверхности с использованием сканирующей электронной микроскопии.

Все перечисленные в предыдущем параграфе образцы исследовались в сканирующем электронном микроскопе марки JSM-7001F. Перед исследованием в микроскопе на образцы, помещенные на специальные держатели с клейкой поверхностью, напыляли тонкий слой платины (около 5 нм), обеспечивающий стекание заряда, который в противном случае скапливался бы на диэлектрических образцах и препятствовал наблюдению. Напыление платины проводили в приборе Spatter coater PEKS, модель 628, GATAN, USA.

2.3. Нанолюминограф. Устройство и принцип работы.

Для изучения молекулярной динамики в приповерхностных слоях исследуемых образцов применяли метод [42], реализованный и усовершенствованный в новой исследовательской установке «Нанолюминограф» (рис. 21) [140].



Рисунок 21. Нанолюминограф. Внешний вид.

Нанолюминограф разработан инициативной группой ученых из немецкой фирмы PlasmaChem GmbH, Российского института радионавигации и точного времени и ФТИ им. А. Ф. Иоффе. В настоящее время Нанолюминограф размещен в лаборатории Физики прочности ФТИ им. А. Ф. Иоффе. В Нанолюминографе (рис. 22) пленочные образцы (1), помещали в вакуумную камеру (2), откачиваемую безмасляной вакуумной системой (турбомолекулярный насос ТМН-100) (3) до вакуума 10^{-7} торр, крепили пружинными растяжками на поверхность полого тонкостенного медного цилиндра (4), и охлаждали до 77К при заполнении цилиндра жидким азотом. В отличие от пленочных, порошкообразные образцы крепили на медную фольгу с использованием серебряного клея Dotite. Фольгу с клеем и порошком прикрепляли к цилиндру также как и пленочные образцы. Образцы нагревали, пропуская через медный цилиндр испаряющийся азот, прошедший через контролируемо нагреваемый патрубок. Температуру образца измеряли термосопротивлением HRTS-5760-B-U-1-12 (5), которое крепили к цилиндру в непосредственной близости от образца.

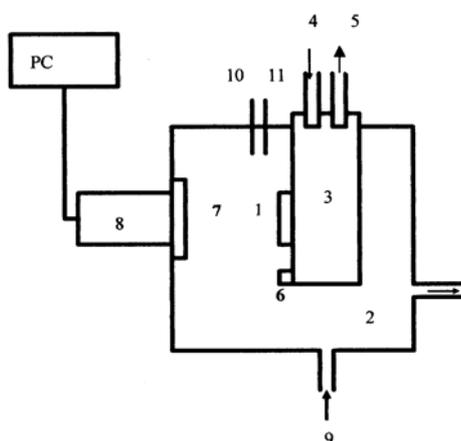


Рисунок 22. Блок-схема Нанолюминографа. 1 – образец, 2 – камера, 3 – держатель образца, 4 – входной патрубок, 5 – выходной патрубок, 6 – термосопротивление, 7 – кварцевое окно, 8 – фотоумножитель, 9 – патрубок для подачи плазмообразующего газа, 10 – поджиг разряда, 11 – генератор высокочастотных колебаний.

Высокий вакуум, использование безмасляной вакуумной системы и предварительное вымораживание возможных загрязнений на специально установленной в камере азотной ловушке исключали загрязнение исследуемой поверхности во время эксперимента и обеспечивали надежность получаемых результатов. После стабилизации температуры (около 15 минут) в камеру по специальной линии (6) напускали плазмообразующий газ до давления 1 – 10 Па и высоковольтным импульсом (1,5 кВ) поджигали низкотемпературную плазму, горение которой поддерживали высокочастотным генератором (13,56 МГц), а время горения задавали таймером (7), подключенным к управляющему компьютеру (8). С целью минимального изменения структуры исследуемой поверхности в процессе ее активации время действия высокочастотного тлеющего разряда и его вкладываемая мощность были уменьшены до минимально возможных величин, ограниченных чувствительностью детектирующей системы: (0,1-1) сек и $0.004 \pm 0,001$ Вт/см³, соответственно.

После выключения разряда образец выдерживали при температуре 77К до тех пор, пока интенсивное изотермическое люминесцентное свечение, проходящее через кварцевое окно камеры (7) и регистрируемое фотоумножителем (8), не уменьшится до малого уровня. Время выдержки составляло 30 минут. После этого образец нагревали путем вымещения жидкого азота из медного цилиндра потоком азота, испаряющегося из сосуда дьюара и проходящего через нагреваемый патрубок (4). На рисунке 23 представлен пример записи изменения интенсивности изотермической и термолюминесценции во времени и термолюминесценции от температуры для

образца полиэтилена высокой плотности, спрессованного при $T=170^{\circ}\text{C}$ и закаленного при комнатной температуре. На представленной кривой свечения разрешены пики, интенсивность которых зависит от температуры и времени активации.

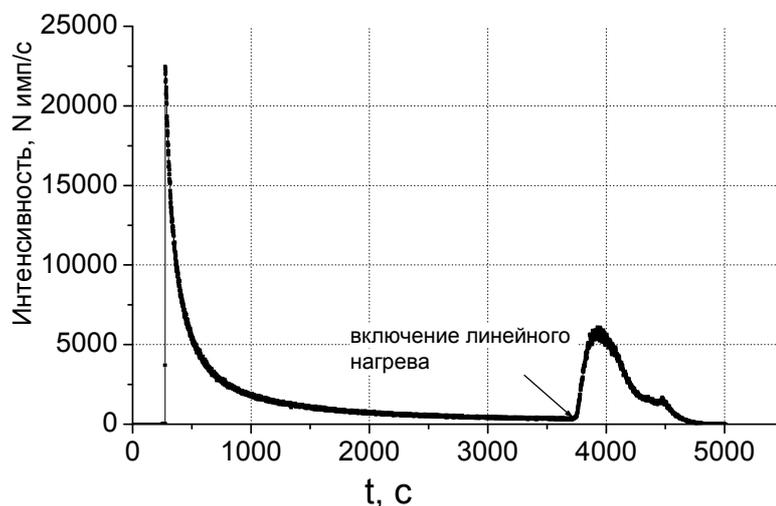


Рисунок 23. Экспериментальная кривая — зависимость интенсивности люминесценции от времени. На рисунке видны две области — область спада интенсивности по гиперболическому закону, соответствующая изотермической люминесценции (при температуре, при которой проводилось ионизирующее воздействие) и область непосредственно термолюминесценции, момент включения нагревательного элемента обозначен стрелкой.

2.4. Инфракрасная Фурье-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения.

Для оценки модифицирующего воздействия плазмы на поверхностные слои исследуемых образцов применяли метод ИК НПВО. Известно, что в спектре поглощения ИК-излучения полимерами наблюдаются полосы, соответствующие частотам колебаний связанных атомов, составляющих молекулы исследуемого образца. В зависимости от природы связей, типов

атомов составляющих ту или иную группу и типа колебательного движения этой группы поглощается квант с определенной длиной волны, поэтому по полосам поглощения можно судить о наличии определенных химических групп в исследуемом материале. Снимали ИК-спектры поглощения с необлученного и облученного образцов. Спектры записывали при помощи ИК - Фурье спектрометра марки Bruker Vertex 70, в качестве элемента МНПВО использовали призму из материала ZnSe с углом 45^0 , что позволяло анализировать приповерхностный слой толщиной около 1 мкм.

2.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия.

Для определения степени кристалличности исследуемых образцов и температур релаксационных переходов использовали метод ДСК. ДСК это метод, в котором различие между скоростью теплового потока в образце и скоростью теплового потока в эталоне (стандартном образце) регистрируется, как функция температуры и/или времени, при изменении их температуры в одной и той же атмосфере при использовании симметричной (сдвоенной) измерительной системы. Строго говоря, измеряется различие теплового потока в тигле, содержащем образец, и пустым тиглем или тиглем, содержащим стандартный образец.

Измеряемые величины - абсолютная температура образца и разница температур, возникающая между образцом и эталоном, пропорциональная разности теплового потока между ними. Это позволяет оценивать количественно тепловые эффекты.

В экспериментах использовался ДСК с компенсацией мощности. В ДСК с компенсацией мощности калориметр состоит из введенных в электрическую цепь нагревателя двух контуров нагревания – контуров средней и дифференциальной температур. Первый обеспечивает изменение температуры образца и эталона с заданной программным устройством постоянной

скоростью, а второй при возникновении в образце эндо- или экзотермических эффектов устраняет автоматической регулировкой силы тока нагревателя различие в температурах образца и эталона, поддерживая температуру камеры образца всегда равной температуре камеры эталона. Количество теплоты в единицу времени, т. е. необходимый для этого тепловой поток (или «тепловая мощность») dq/dt , фиксируется в функции температуры. Схема ДСК компенсации мощности показана на рисунке 24.

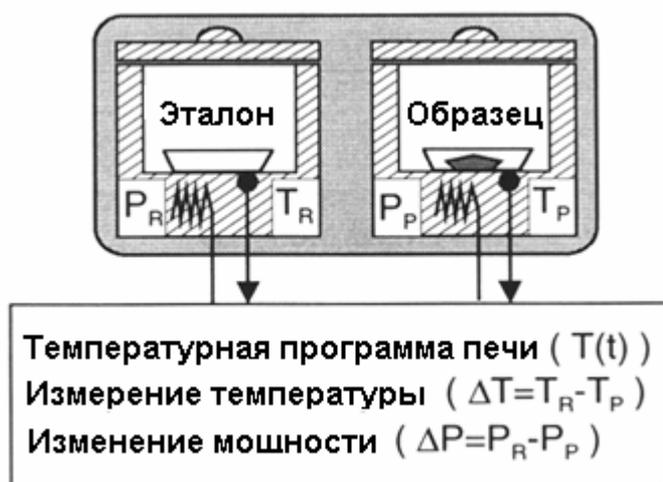


Рисунок 24. Схематическое изображение ДСК с компенсацией мощности. T_R - температура эталона, T_P - температура образца, P_R - мощность нагревания печи эталона, P_P - мощность нагревания печи образца.

Для калибровки температурной шкалы калориметра используют эталоны, имеющие фазовые переходы с известными значениями температур и энтальпий, такие как вода, индий, олово. Суммарный тепловой эффект превращения, определяемый по экспериментальной кривой ДСК, равен изменению энтальпии образца dH . Калибровочный коэффициент K_H прямым образом связывает площадь S пика между кривой ДСК и базовой линией с теплотой (изменением энтальпии) $H=K_H S$. Для определения K_H необходимо воспользоваться эталоном с известной теплотой плавления и, определив площадь пика, найти K_H . Для калибровки шкалы теплоемкости в выбранном интервале температур

фиксируется кривая ДСК при нагревании пустых капсул, помещенных в камеры образца и эталона. Полученная кривая служит базовой линией. Затем в камеру образца помещается эталонный материал и вновь производится сканирование в том же температурном диапазоне. Измеряется отклонение полученной кривой от базовой линии (dH/dt) и рассчитывается коэффициент, связывающий в линейном соотношении удельную теплоемкость образца C_p и dH/dt .

В опытах по измерению степени кристалличности использовался калориметр DSC-2 Perkin-Elmer при скорости нагревания 10 К/мин, в интервале температур 273 – 420 К. Температурную шкалу калибровали по индию, а шкалу теплового потока по теплоемкости сапфира. По площади эндотермического пика определяли энтальпию плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и степень кристалличности образцов $\chi_{\text{дск}} = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^0$, где $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 4,1$ кДж/мол – энтальпия плавления совершенного кристалла.

В опытах по определению температур релаксационных переходов использовался калориметр DSC-7 Perkin-Elmer при скорости нагревания 10 К/мин в интервале температур 77 – 300 К. Температурную шкалу калибровали по индию, а шкалу теплового потока по теплоемкости сапфира. Температуры релаксационных переходов определяли по положениям «ступенек» и перегибов на кривой ДСК.

2.6. Динамический механический анализ.

Динамический механический анализ дает информацию об изменении механических свойств под воздействием малой периодической, чаще синусоидальной, динамической нагрузки, как функцию температуры, времени и/или частоты. Приложенная механическая нагрузка, т.е. напряжение или деформация, приводит к ответной деформации или соответствующему напряжению (рис. 25). Их амплитуда и сдвиг фазы регистрируются. Из этих

данных получается комплексный модуль, зависящий от вида деформации, обозначаемый, как E^* .

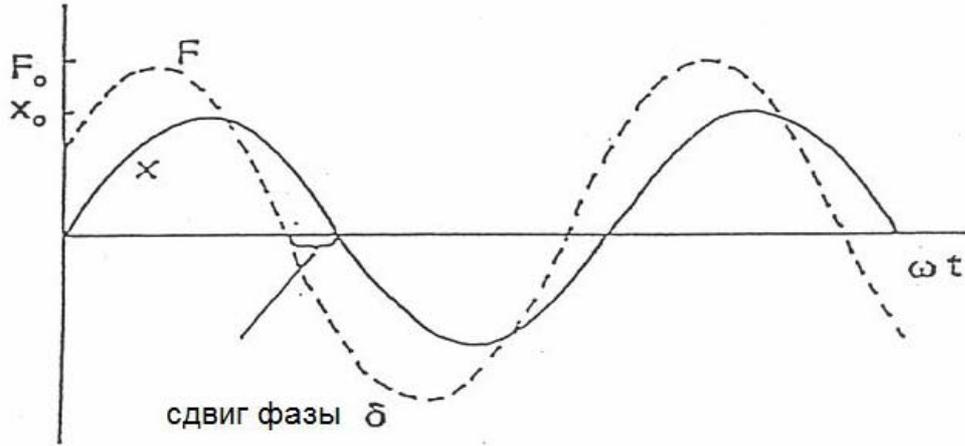
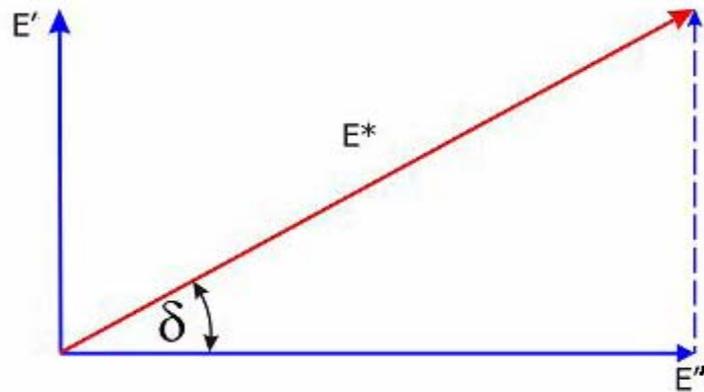


Рисунок 25. Схема отклика на приложенную нагрузку. Приложение синусоидально изменяющейся силы F приводит также к синусоидальной деформации x .

Измеряли амплитуду деформации и сдвиг фазы δ между приложенной синусоидальной силой и деформацией. Из измеренных данных определяли температурную зависимость тангенса угла механических потерь. Модуль упругости (E') представляет собой меру жесткости вязкоупругого материала и пропорционален максимуму сохраненной упругой работы во время одного периода нагрузки. Модуль потерь (E'') пропорционален работе, которая во время одного периода нагрузки диссипирует в материале. Модуль потерь характеризует превращение энергии (например, в тепло) и является мерой невозвращенной, потерянной энергии колебания. Коэффициент (тангенс угла) потерь ($\tan\delta$) представляет собой отношение модуля потерь к модулю упругости (рис. 26). Тангенс угла механических потерь характеризует

механическое демпфирование или внутреннее трение вязкоупругой системы. Модуль полимера не постоянен, а является функцией температуры, времени и



частоты осциллирующей нагрузки. Известно, что в областях релаксационных переходов наблюдается изменение вязкоупругих свойств кристаллизующихся полимеров, что приводит к изменениям в спектре тангенса угла механических потерь (см. рис. 27).

Рисунок 26. Тригонометрическая связь между модулем упругости и модулем потерь.

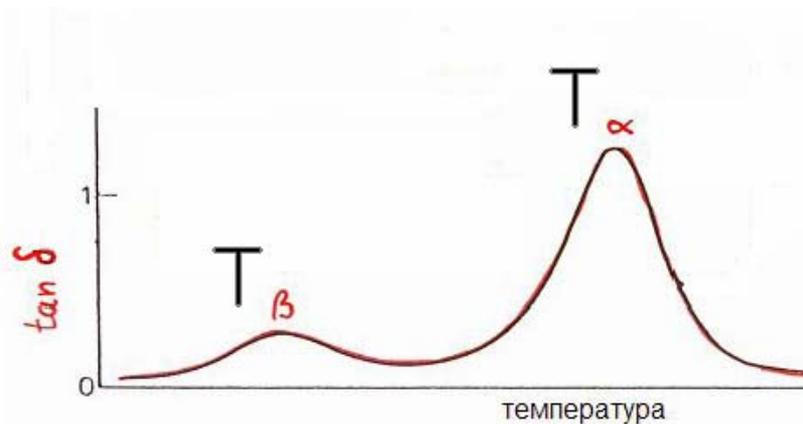


Рисунок 27. Релаксационные переходы на спектре тангенса угла механических потерь.

Динамический механический анализ проводили на установке DMS Exstar-6000 фирмы Perkin-Elmer при синусоидальной нагрузке с частотами воздействия 1 Гц и 10 Гц. Поскольку эффективная частота статических методов ДСК и РТЛ составляла 1 Гц, для сравнения с данными ПИТЛ и ДСК температуры переходов в ДМА определяли по пиковым значениям $\tan\delta$ при частоте воздействия 1 Гц.

Глава 3. Обсуждение результатов.

В соответствии с поставленными задачами и при использовании методик, описанных в предыдущем разделе, были получены экспериментальные результаты, которые условно можно разделить на три раздела:

1. Влияние морфологии на молекулярную подвижность в приповерхностных слоях полимеров.
2. Молекулярная подвижность в приповерхностных слоях насцентных порошков СВМПЭ, и ее изменение после воздействия термических и силовых полей.
3. Результаты сравнительного исследования молекулярной подвижности в приповерхностных слоях и объеме полимера.

3.1. Влияние НМС на молекулярную подвижность в приповерхностных слоях насыщенных углеводородов.

3.1.1. Общие закономерности кривых свечения пленок ПЭ, полученных кристаллизацией из расплава.

На рисунке 28 приведены кривые свечения ПИТЛ от пленок ПЭИк, ПЭШк, СВМПЭСк, СВМПЭМк различной молекулярной массы, полученных изотермической кристаллизацией из расплава при 125⁰С (6 часов), и кривые свечения от пленок ПЭИз, ПЭШз, СВМПЭСз, СВМПЭМз, закаленных из

расплава в 0°C . Пленки переплавлялись на алюминиевой фольге в форвакууме. Активирование поверхности пленок производили в вакуумной камере при температуре 77 К плазмой тлеющего разряда в аргоне при давлении аргона 10^{-1} торр в течение 1 с.

Предварительно образцы откачивались в камере до давления 10^{-6} торр (более подробно детали изготовления образцов и проведения экспериментов описаны в главе 2). Свечение от исследуемых пленок наблюдали в диапазоне 77 - 280 К. Увеличение времени воздействия не приводило к расширению температурного диапазона свечения.

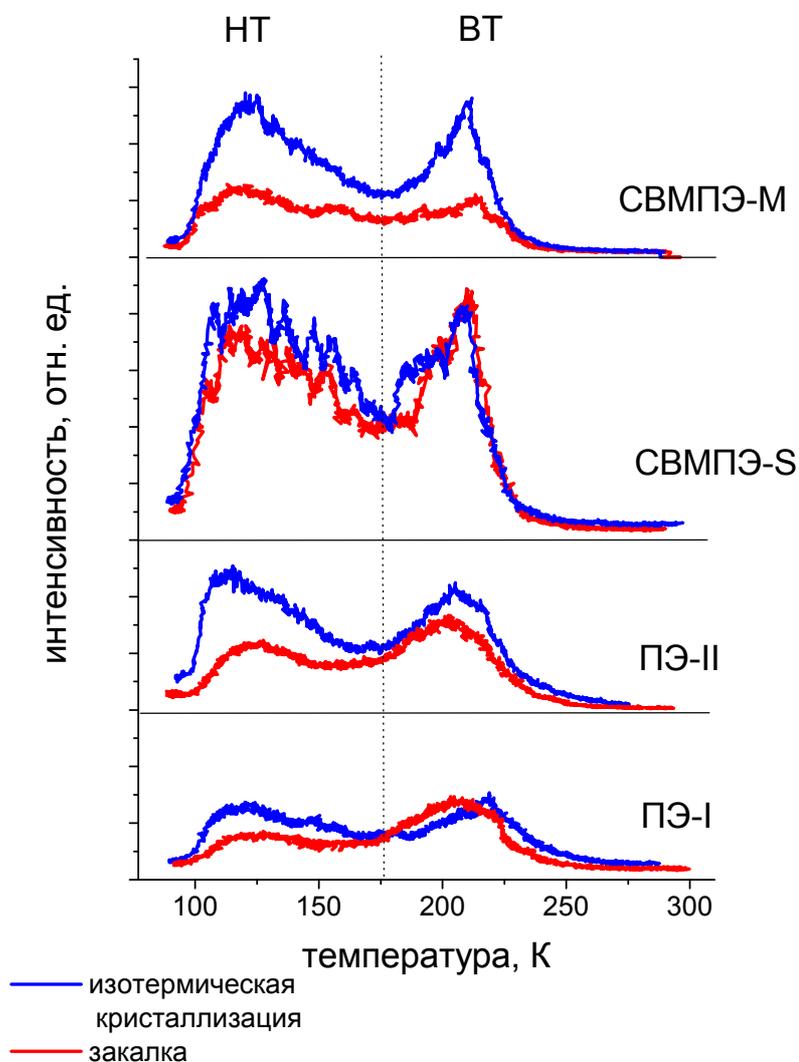


Рисунок 28. Кривые свечения ПИТЛ пленок полученных кристаллизацией из расплава. ПЭ-I ($M_w=60\ 000$); ПЭ-II ($M_w=250\ 000$); СВМПЭ-S ($M_w=1\ 800\ 000$); СВМПЭ-M ($M_w=2\ 500\ 000$).

Видно, что профили кривых свечения имеют сложную форму. Однако, оставив в стороне некоторые особенности кривых свечения, во всех образцах можно выделить два наиболее интенсивных пика: один в области самых низких температур 110-130 К (низкотемпературный пик - НТ), а другой в области более высоких температур 200-220 К (высокотемпературный пик - ВТ). Видно, что температурное положение пиков свечения в рамках указанных температурных диапазонов и их относительная интенсивность зависят от молекулярной массы и условий кристаллизации исследуемых образцов. Поскольку площадь образцов была одинакова во всех опытах, можно также сравнивать между собой интегральную интенсивность свечения I_{int} – светосумму, как общую, так и относящуюся к температурным областям ВТ и НТ пиков, которая пропорциональна интегралу под кривой свечения, поэтому для оперирования этой величиной мы будем использовать обозначение S . Для этой цели было проведено разделение площадей под ВТ и НТ пиками. Схема выделения площадей пиков представлена на рисунке 29.

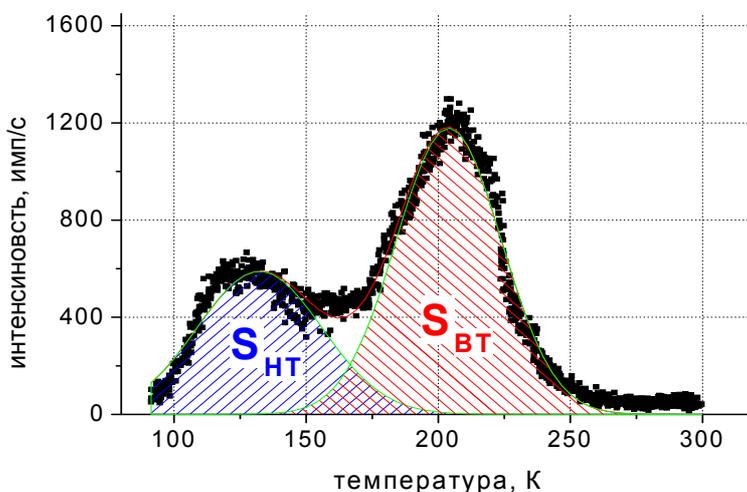


Рисунок 29. Разделение кривой свечения на две области.

В таблице 2 приведены значения температур НТ и ВТ пиков, площадей под НТ (S_{HT}) и ВТ (S_{BT}) пиками в относительных единицах, соотношение этих площадей, а также отношение S_{HT} и S_{BT} к общей площади S под кривой свечения, т.е. вклады интенсивности свечения пиков в общую светосумму свечения от исследуемых пленок. Для удобства сравнения в таблице приведены также значения молекулярных масс исследованных образцов.

Таблица 2. Температурное положение максимумов и площадей под ними.

Образец	M_w , г/моль	НТ		ВТ		$S_{общ}$ $\times 10^{-3}$, имп/с	$S_{HT}/$ $S_{общ}$	$S_{BT}/$ $S_{общ}$
		T, К ± 2	S_{HT} $\times 10^{-3}$, имп/с	T, К ± 2	S_{BT} $\times 10^{-3}$, имп/с			
ЗАКАЛКА								
ПЭ-Из	60тыс	124	43	201	85	130	0.33	0.65
ПЭ-Из	250 т	123	57	207	82	141	0.40	0.58
СВМПЭ-Sз	1.8млн	117	206	208	161	374	0.55	0.43
СВМПЭ-Мз	2.8млн	116	71	212	48	120	0.60	0.40
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ								
ПЭ-Ик	60тыс	120	73	219	72	160	0.46	0.52
ПЭ-Ик	250 т	114	113	205	93	210	0.54	0.44
СВМПЭ-Sк	1.8млн	126	142	210	158	450	0.63	0.36
СВМПЭ-Мк	2.8млн	120	274	209	86	238	0.63	0.36
Образцы с высокой степенью кристалличности								
СВМПЭ-S	1,8 млн.					60		

П	262					80		
---	-----	--	--	--	--	----	--	--

Как известно, интенсивность свечения зависит от количества стабилизированных зарядов, рекомбинация которых приводит к излучательным электронным переходам. Из данных, приведенных в таблице, следует, что интенсивность свечения, как в закаленных, так и в закристаллизованных образцах, с ростом молекулярной массы в области НТ пика увеличивается, но в области ВТ пика такая тенденция не прослеживается. При этом температура ВТ пика у закаленных образцов возрастает с ростом молекулярной массы, а у закристаллизованных падает, в то время как температура НТ пика падает у закаленных образцов, а у закристаллизованных образцов вообще не наблюдается никакой закономерности в изменении температуры с молекулярной массой.

Четкое влияние молекулярной массы и условий кристаллизации просматривается на вклад свечения в области НТ и ВТ пиков в общее свечение образцов, что показано графически на рисунках 30 и 31. **Во всем диапазоне молекулярных масс наблюдается устойчивое превышение вклада НТ пика закристаллизованных пленок в общее свечение над вкладом НТ пика закаленных образцов, этот вклад возрастает с увеличением длины цепи. Напротив, вклад свечения в общую светосумму в области ВТ пика от закристаллизованных пленок меньше, чем от закаленных, и падает с увеличением молекулярной массы.**

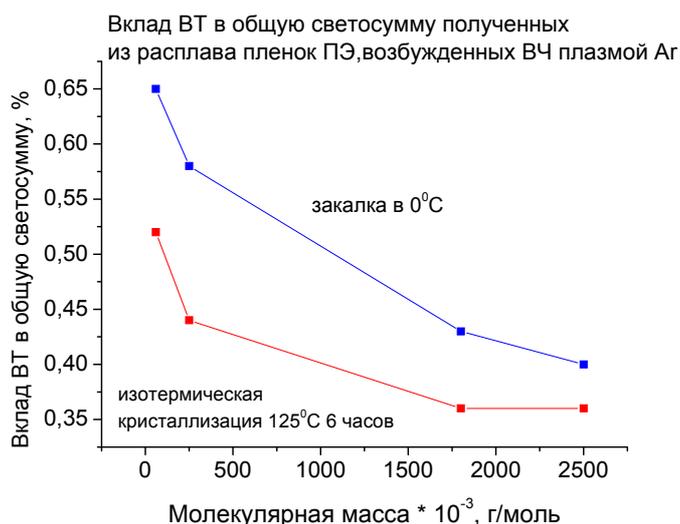


Рисунок 30. Изменение относительной светосуммы НТ пика с увеличением молекулярной массы.

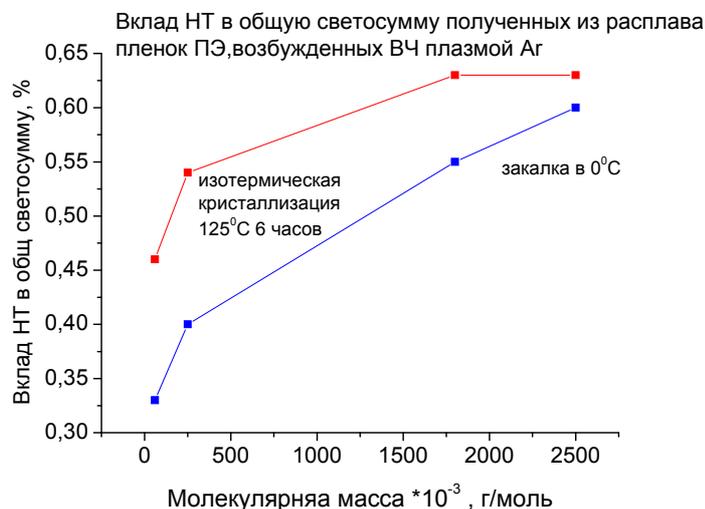


Рисунок 31. Изменение относительной светосуммы ВТ пика с увеличением молекулярной массы.

Как уже говорилось в литературном обзоре, в настоящее время механизм термолюминесценции, индуцированной ионизирующим излучением, описывается следующим образом:

1. Активация поверхности плазмой приводит к возникновению зарядов и стабилизации их в ловушках, которыми в неполярных полимерах могут быть конформационные дефекты и межмолекулярные полости.

2. При нагревании образца электроны высвобождаются из ловушек либо путем термического выброса, либо при разрушении ловушки тепловым движением.

3. Освобожденные электроны рекомбинируют с противоионами, высвободившаяся энергия мигрирует по молекуле до люминесцентного центра и переводит его в возбужденное состояние. Возврат люминесцентного центра в

основное состояние сопровождается испусканием квантов света. В качестве альтернативного объяснения предполагается миграция ловушек вместе с электронами до люминесцентных центров, или миграция освободившегося электрона до положительно заряженного люминесцентного центра.

Возникают вопросы, какова природа возникновения наблюдаемых максимумов, что является центрами люминесценции в полиэтилене, и где локализуются места стабилизации зарядов?

3.1.2. Активные центры высвечивания.

Как известно, предельные углеводороды не проявляют люминесцентные свойства в видимом диапазоне, так как электронный переход между разрыхляющей σ^* -орбиталью и связывающей σ -орбиталью лежит в области вакуумного ультрафиолета (~ 200 нм). Свечение в видимом диапазоне обусловлено наличием хромофорных групп или примесных молекул, которым передается энергия возбуждения, образующаяся при рекомбинации освобожденных электронов с противоионами. Причем длина волны эмитируемого света зависит не только от природы хромофорной группы, но и от её окружения [140]. Люминесцентными центрами в ПЭ могут служить, как химические дефекты (ненасыщенности, внедренные атомы), так и различные примеси и добавки, специально введенные в ПЭ для облегчения переработки (пластификаторы) и минимизации окисления (антиоксиданты) [141, 142], или попавшие в него на различных стадиях процессов переработки.

Для того чтобы выяснить природу центров высвечивания был записан спектральный состав люминесценции для одного из исследованных образцов (ПЭ-1), при использовании интерференционных фильтров. Общая зависимость люминесценции от температуры и длины волны приведена на графике (рис. 32.), из которого видно, что спектральный состав неоднороден и изменяется в зависимости от температуры. На спектре свечения (рис. 33) видны две широкие полосы свечения – с максимумами около 400 и 500 нм. Поскольку спектр

записывался с использованием интерференционных светофильтров, то о тонкой структуре полос судить не представляется возможным, и основные выводы можно сделать только качественно.

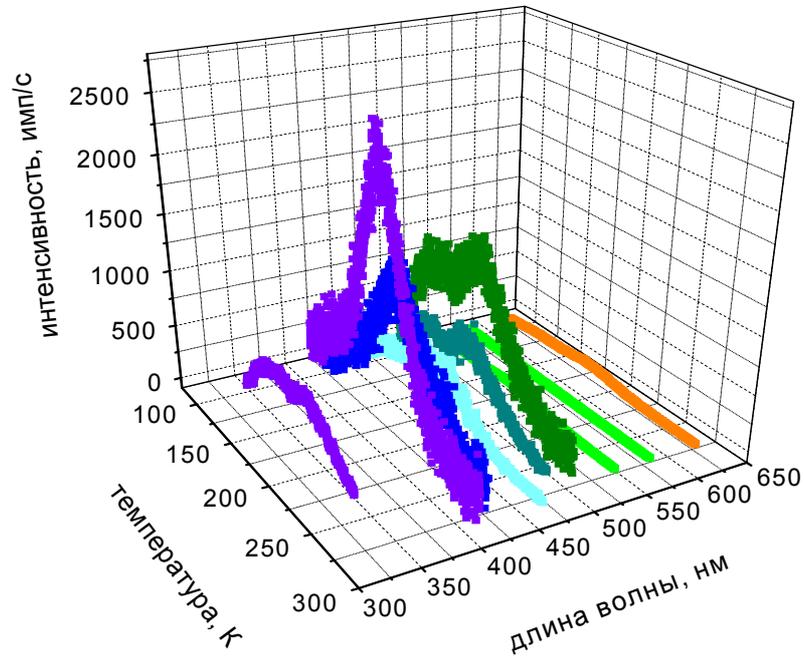


Рисунок 32. Спектральный состав кривой свечения.

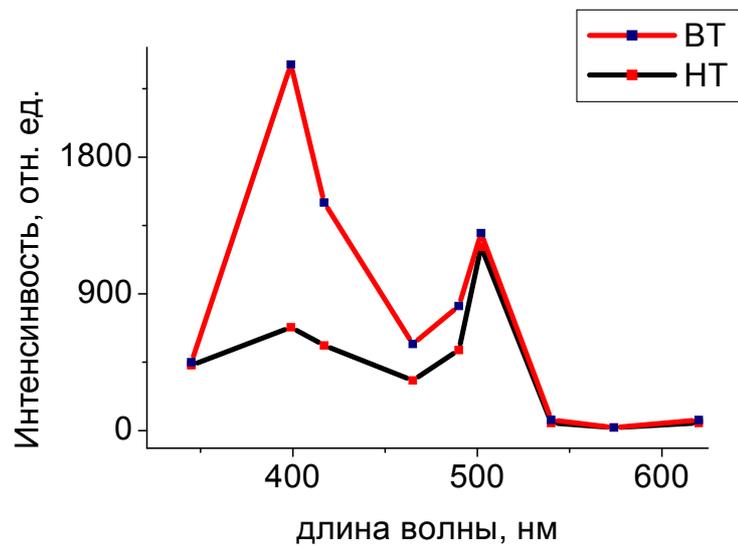


Рисунок 33. Спектры НТ и ВТ пиков, измеренные с помощью интерференционных фильтров.

Чарлсби и Партридж [90], изучая РТЛ, индуцированную γ -квантами, а также флуоресценцию и фосфоресценцию, индуцированную УФ-облучением ряда полиэтиленов, и сравнивая их спектры со спектрами фотолюминесценции модельных соединений, пришли к выводу, что люминесцентными центрами в полиэтилене могут являться карбонильные соединения, типа алкилальдегидов ($R-CH=OH$), присоединенные к молекулам ПЭ. При этом спектральную полосу свечения с максимумом в области 400 нм они относили к флуоресценции карбонильных групп, а полосу с максимумом в области 500 нм к фосфоресценции. Полосы свечения при тех же длинах волн наблюдали и другие авторы, исследующие радиотермолюминесценцию ПЭ [91, 120, 143].

Как мы видим, наблюдаемые в нашем случае полосы по своему спектральному положению совпадают с наблюдаемыми другими авторами. Согласно теореме Кумпанса, возбужденное состояние карбонильной группы, внедренной в молекулу полиэтилена (которая, как известно, обладает электронноакцепторными свойствами), лежит энергетически ниже уровня вакуума и, следовательно, значительно ниже разрыхляющей σ^* -орбитали, соответствующей возбужденному состоянию молекулы ПЭ. Партриджем были проведены теоретические расчеты, подтвержденные экспериментально, согласно которым энергия возбуждения не является локализованной на химической связи плоского *транс*-зигзага, а способна мигрировать вдоль него [103, 104]. Причем было показано, что мигрирующая энергия возбуждения при встрече с ненасыщенной химической связью локализуется на ней. Исходя из этого, можно заключить, что передача энергии возбуждения от углеводорода к карбонильной группе возможна. А так как ПЭ не проявляет люминесцентных свойств, то вероятней всего центрами люминесценции являются карбонильные группы.

Возникает вопрос о происхождении и количестве карбонильных соединений в исследуемых нами образцах. Так как исходными материалами были насцентные полиэтилены, или другими словами реакторные порошки, то сомнительно, чтобы карбонильные группы в исследуемых образцах могли образоваться во время суспензионного синтеза в гексане. При суспензионном синтезе ПЭ возможно образование некоторого количества виниленовых ($RR'C=CH_2$) и винилиденовых ($RCH=CH_2$) последовательностей, присутствие которых легко распознается по характерным полосам в ИК-спектрах поглощения. Эти последовательности, как имеющие π -электронную систему связей, также могут играть роль люминесцентных центров, однако полоса их излучения находится в УФ области.

Кислород содержащие группы могли появиться во время сушки реакторного порошка на воздухе или при прессовании пленки из порошка. Другой возможной причиной появления карбонильных групп является незначительное окисление исходного реакторного порошка в процессе его хранения при комнатной температуре. Вероятность их образования при последующих операциях, т.е. при кристаллизации пленок из расплава или при активировании поверхности образцов плазмой тлеющего разряда в аргоне мала, поскольку кристаллизацию проводили в вакууме, а перед напуском аргона образцы откачивались в камере Нанолюминографа до вакуума 10^{-6} торр.

В то же время, обращает на себя внимание тот факт, что пики интенсивности спектрального распределения достаточно широки, что не может быть объяснено свечением изолированных карбонильных групп. В работе [140] предполагают, что уширение спектральных полос обусловлено образованием в образце, подвергнутом воздействию плазмы, различных групп: polyenes — $(CH=CH)_n$, polyenones — $(CH=CH)_n-C=O$, polyenols — $(CH=CH)_n-C(OH)$, — polyenals $(CH=CH)_nCOH$. Во всех молекулах, имеющих π -электронную систему связей могут быть возбуждены π - π^* переходы. Увеличение "n" числа двойных связей в последовательности $(CH=CH)_n$ смещает пик эмитированного света в

сторону меньших длин волн. Так, например, в случае polyenal групп с $n=8$ максимум флуоресценции появляется при 700 нм. Однако образование таких длинных сопряженных последовательностей в ПЭ под действием кратковременного воздействия (1 с) маломощной низкотемпературной плазмы представляется мало реальным.

При использовании приставки EDX к электронному микроскопу JEOL мы провели энергодисперсионный рентгеновский элементный анализ исходных реакторных порошков СВМПЭ-S и СВМПЭ-М и обнаружили присутствие линии кислорода в обоих образцах (рис. 34 и 35). Это подтверждает наше предположение относительно существования карбонильных соединений в исходных реакторных порошках и свидетельствует в пользу того, что карбонильные группы образовались при хранении исходных материалов.

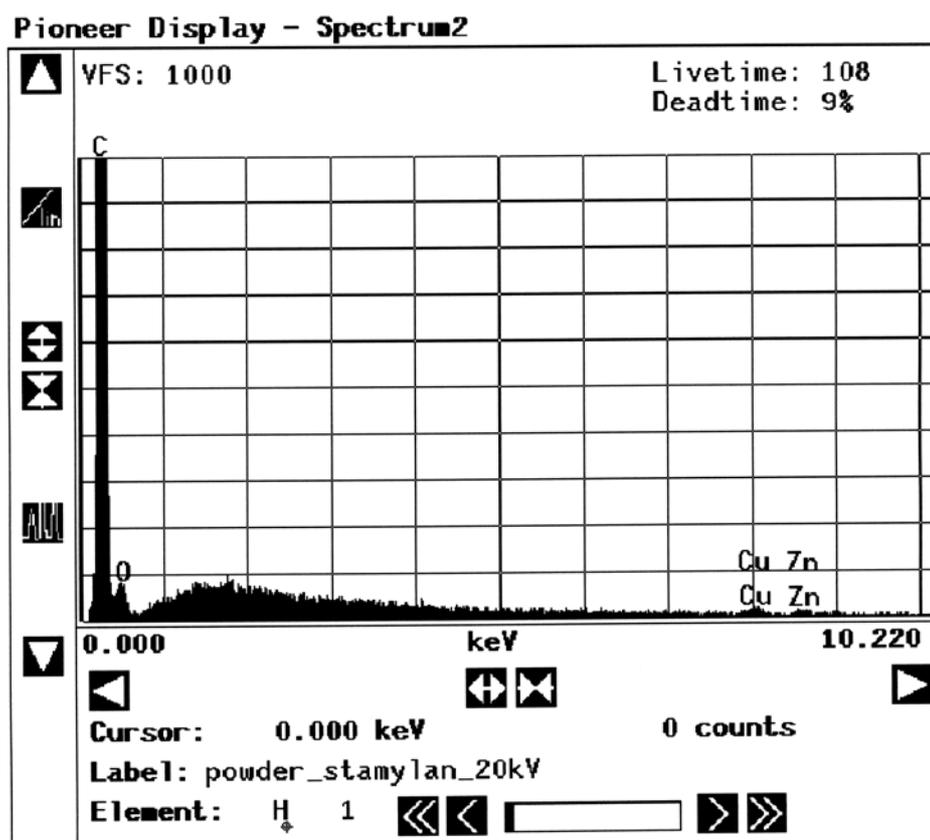


Рисунок 34. Элементный состав реакторного порошка СВМПЭ-S.

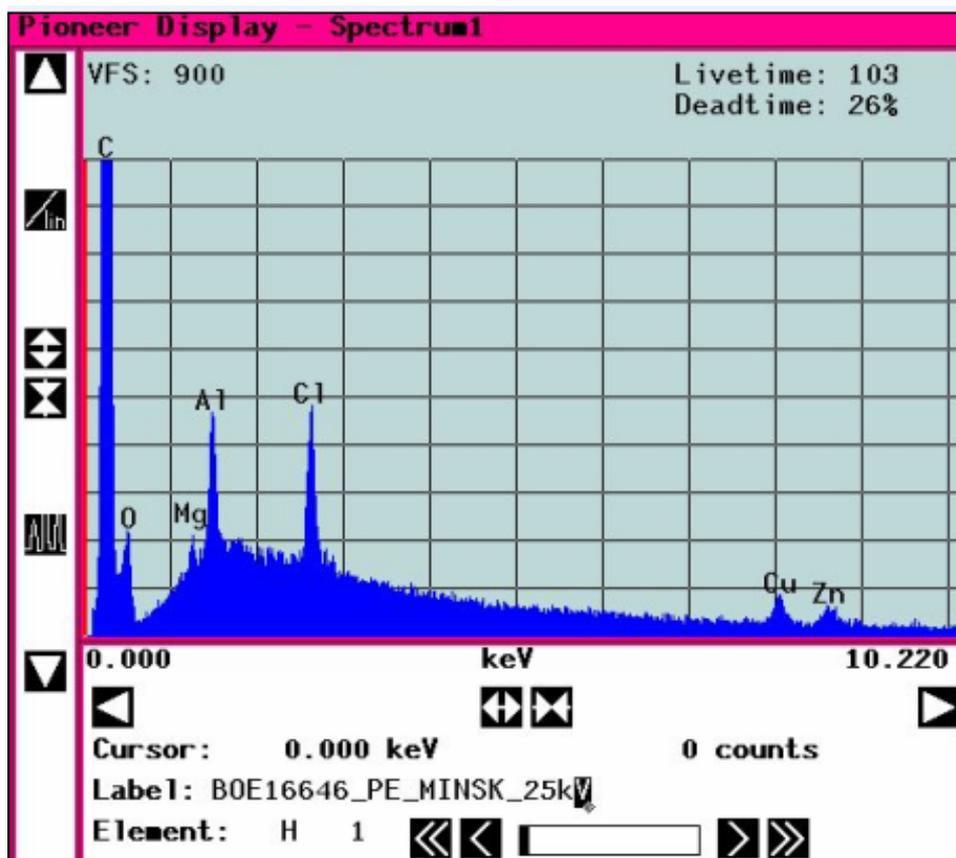


Рисунок 35. Элементный состав реакторного порошка СВМПЭ-М.

Обращает на себя внимание температурная особенность наблюдаемых полос, заключающаяся в том, что в интенсивность НТ пика вносит вклад, как длинноволновая полоса, так и коротковолновая, в то время как в ВТ пик больший вклад вносит коротковолновая (рис. 33), хотя данное перераспределение интенсивности и не является значительным. Авторы работы [90] также обращают внимание на различие в соотношении полос для НТ и ВТ пиков. Объяснением этого факта являлось температурное тушение фосфоресценции, заключающееся в релаксации энергии возбуждения при колебательном взаимодействии атома с возбужденным состоянием. Другой вероятной причиной усиления коротковолновой полосы по сравнению с длинноволновой является интеркомбинационная конверсия между колебательным триплетным состоянием и основным синглетным состоянием. Повышение энергии в триплетном состоянии на колебательный уровень является следствием флуктуаций тепловой энергии. Так как расстояние между

триплетным и синглетным состояниями по энергетической шкале составляет примерно 0.5 эВ, а время ожидания такой флуктуации энергии при температуре ВТ максимума 200 К составляет примерно 0.5 с, то за время жизни триплетного состояния (0.1 – 10с) такой переход вполне может произойти. Такое явление называемое флуоресценцией с задержкой наблюдалась многими авторами [114, 144].

С другой стороны, авторы работы [145] наблюдаемые полосы свечения относят к флуоресценции хромофорных групп включенных в основную цепь. Согласно такому подходу коротковолновую полосу можно отнести к люминесценции вызванной переходом электрона с π^* орбитали на n орбиталь в карбонильных группах (C=O), а длинноволновую полосу к переходу $\pi^* \rightarrow \pi$ в сопряженных углерод-углеродных (-CH=CH-CH=CH-) последовательностях. Такое отнесение нам представляется более обоснованным, поскольку не вызывает сомнения присутствие таких хромофорных групп в реальных образцах. А перераспределение в интенсивности полос, по-видимому, обусловлено неоднородным характером их распределения по толщине изучаемого слоя. Для того, чтобы с большей достоверностью говорить о природе люминесцентных центров в приповерхностных слоях ПЭ, без всяких примесей и добавок, планируется провести в будущем исследование элементного состава поверхности с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

3.1.3. Возможная модификация приповерхностного слоя при воздействии НТП.

Как известно, присутствие ненасыщенных групп контролирует процессы плазмолиза, поскольку, хромофорные группы, такие как например C=O при активации поверхности плазмой тлеющего разряда в аргоне могут легко переходить в возбужденное состояние под действием УФ компоненты с длиной волны 270-330 нм, а затем инициировать ряд фотохимических реакций,

так называемые реакции Норриша. Например, в случае реакции Норриш I типа происходит разрыв скелетной С-С связи между карбонильной группой и соседним атомом С. При этом образуются два концевых радикала, которые затем участвуют в различных радикальных реакциях. В реакции Норриш II типа первичным актом является отрыв атома Н, расположенного вблизи возбужденной карбонильной группы. Для осуществления такой реакции необходимо наличие гош-конформеров, которые за счет изгиба достаточного длинного сегмента допускают образование внутримолекулярной водородной связи между С=О и Н-С в скелете цепи. В результате отрыва атома Н образуется неустойчивый бирадикал, который сразу же распадается с образованием групп с двойными связями С=С. Возможными продуктами могут являться спирты и альдегиды. Соотношение между скоростями реакций I и II зависит от концентрации хромофорных групп, оказавшихся в необходимых конформациях цепи, т.е. от структуры. **Карбонильные группы находятся преимущественно в неупорядоченных областях. Они выталкиваются при кристаллизации и легче образуются за счет более легкого проникновения воздуха в эти участки.**

Под действием ультрафиолетовой компоненты разряда могут также происходить разрывы и сшивки макромолекул, сопровождающиеся образованием винильных и винилиденовых последовательностей, а также концевых групп [132]. Например, в работе [131] при использовании метода Фурье ИК спектроскопии наблюдали образование в ПЭНД винильных и винилиденовых групп под действием плазмы высокочастотного разряда в аргоне. Однако вкладываемая мощность ($0,01 \text{ Вт/м}^3$) была существенно выше, а время воздействия по сравнению с нашими экспериментами было на два-три порядка больше.

Для выяснения модифицирующего действия плазмы в условиях наших экспериментов мы провели исследование поверхности образцов ПЭ, до и после исследования в Нанолуминографе при помощи метода Фурье-ИК

спектроскопии в режиме МНПВО. Причем время воздействия составляло 30с, что в 30 раз превышает обычное время возбуждения образцов плазмой в наших экспериментах. Анализировали области ИК спектра поглощения, в которых расположены полосы поглощения, соответствующие внеплоскостным деформационным колебаниям групп $C=CH_2$ (888см^{-1}), $CH=CH_2$ (908см^{-1}) и $CH=CH$ *транс* (964см^{-1}), а также полосы поглощения, соответствующие симметричным деформационным колебаниям концевых метиленовых групп CH_3 (1380см^{-1}) [146].

На рис. 36-37 представлены спектры ИК-НПВО, записанные от исходных пленок, и таких же пленок, подвергшихся в Нанолюминографе воздействию ВЧ- разряда в атмосфере аргона в течение 30 сек. Никаких следов сшивок, молекулярных разрывов и окисления в пределах чувствительности ИК-спектрометра (Bruker IFS-88) в образцах, подвергнутых воздействию плазмы в указанных условиях, не обнаружено. Это дает нам основание утверждать, что воздействие плазмы во время эксперимента не приводит к заметной модификации исследуемого приповерхностного слоя.

3.1.4. Концентрация активных центров (ловушек участвующих в люминесценции).

Общее число фотонов, очевидно, должно быть равно числу актов рекомбинации, приводящих к излучательным электронным переходам. Для оценки числа фотонов, испущенных из единицы объема, мы проинтегрировали кривую свечения по температурному диапазону, и, учтя спектральное распределение термолюминесценции, полученное значение умножили на спектральную чувствительность фотоэлектронного умножителя (рис. 38). Полученное общее число фотонов разделили на объем исследуемого приповерхностного слоя. Рассчитанная таким образом концентрация фотонов с исследуемого слоя составляет $1.5 \cdot 10^{12}\text{ см}^{-3}$. Полученное значение мало по сравнению с концентрацией метиленовых групп в кубическом сантиметре

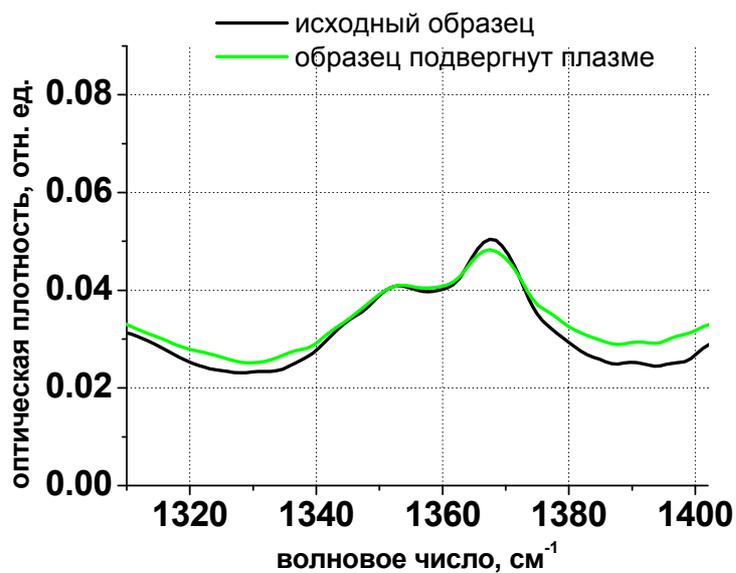


Рисунок 36. ИК-МНПВО спектр поглощения. Область колебаний концевых групп.

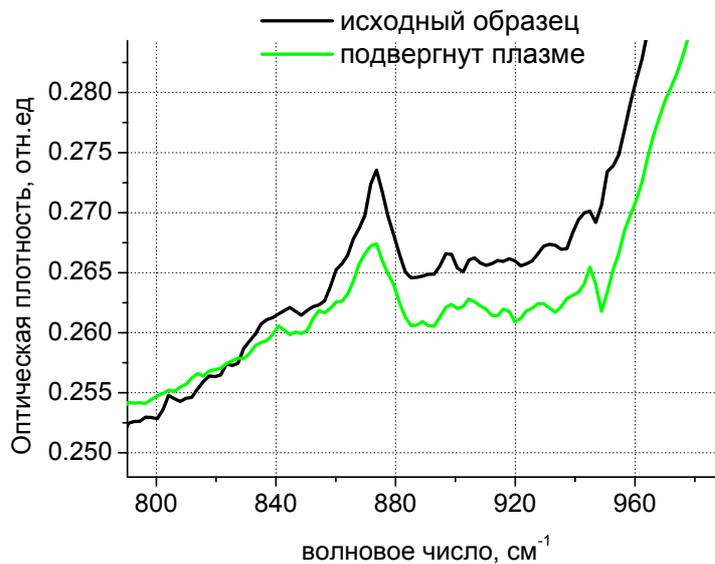


Рисунок 37. ИК-МНПВО спектр поглощения. Область колебаний двойных связей.

полиэтилена ($4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$) и, близко по порядку величины к концентрации заполненных при радиолизе электронных ловушек в полиэтилене, образованных нерегулярностью структуры, оцененное другими авторами [118] и [147].

3.1.5. Возможные области стабилизации зарядов в исследуемых образцах.

После активации плазмой при температуре жидкого азота (77 К), квазисвободные делокализованные электроны захватываются электронными ловушками и становятся стабилизированными или локализованными. Поскольку полиэтилен является неполярным полимером и обладает отрицательным сродством к электрону, то заряды в ПЭ могут стабилизироваться только в физических ловушках или на молекулах акцепторов. Вопрос о природе физических электронных ловушек и областях их преимущественной локализации в ПЭ широко обсуждался в литературе [89, 96, 100, 110, 116, 148, 149]. Согласно процитированным работам основным типом физических ловушек в полиэтилене являются ловушки типа межмолекулярная полость, обусловленные структурными неоднородностями полимерной матрицы. Также уровни захвата могут создавать конформационные дефекты. Возможной и наиболее вероятной причиной их возникновения является увеличение сродства к электрону участка молекулы в дефектном состоянии по сравнению со сродством к электрону участка молекулы в *транс*-конформации. Такое изменение в энергетических характеристиках участков молекул приводит к возникновению дополнительного электронного уровня в запрещенной зоне [118, 150]. Конформационными дефектами молекулы полиэтилена могут быть любые локальные нарушения плоскости *транс*-зигзага, включающие в себя несколько (от трех и более) С-С связей в различной последовательности в *госи*- (G) и *транс*- (T) положениях. Элементарным дефектом молекулярной цепи является 2G1 кинк, образование которого вызывает искажение прилегающих С-С связей и приводит к последовательно уменьшающемуся повороту плоскости

C-C связей на протяжении 8 метиленовых групп [151]. Дефекты типа 2G1 кинк, занимают самый маленький объем по сравнению с другими конформационными дефектами и могут, как известно, находиться не только в аморфной фазе, но и в кристаллитах [152], в то время как остальные конформационные дефекты расположены в неупорядоченных областях полимера.

Поскольку многие авторы [48, 57, 153] наблюдали возрастание интенсивности свечения радиотермолюминесценции при увеличении степени кристалличности полиэтилена, они приходили к заключению, что ловушки в основном сосредоточены в кристаллических областях, однако, при этом не принимали в расчет того обстоятельства, что изменение степени кристалличности неизбежно влечет **за собой и изменение конформационного состава неупорядоченных областей.**

Различные режимы кристаллизации и отжига, используемые для увеличения степени кристалличности или размеров кристаллитов, могут сопровождаться увеличением дефектности кристаллитов, что приведет к увеличению концентрации ловушек и изменению интенсивности термолюминесценции. Известно, например, что **количество, кинков увеличивается при повышении температуры** [154]. Но поскольку в работах, в которых наблюдали увеличение интенсивности свечения с ростом кристалличности, никаких исследований **ни дефектности кристаллитов, ни строения аморфной фазы не проводилось, нам представляется, что окончательные выводы делать преждевременно.**

В то же время, в работах по радиотермолюминесценции [56, 108], было установлено, что электронные ловушки преимущественно **располагаются в неупорядоченных областях полимера.** Такой же вывод был сделан при исследовании электрического разрушения [47] и электропроводности [150]. Самым весомым доказательством того, что электронные ловушки в ПЭ в основном находятся в аморфных областях, является **исчезновение**

термостимулированной люминесценции после обработки полиэтилена дымящейся азотной кислотой [98], которая, как известно [11], вытравливает неупорядоченные области полимера. Для ответа на вопрос о преимущественной локализации электронных ловушек обратимся к структуре исследованных нами пленок полиэтилена.

Морфология исследуемых образцов. На рис. 38 - 45 представлены электронно-микроскопические снимки исследованных нами пленок ПЭ, полученные на растровом электронном микроскопе JSM-7001F. Несмотря на некоторое различие в расположении и форме и размерах структурных единиц, однозначно можно утверждать, что **все они обладают ламеллярной структурой.**

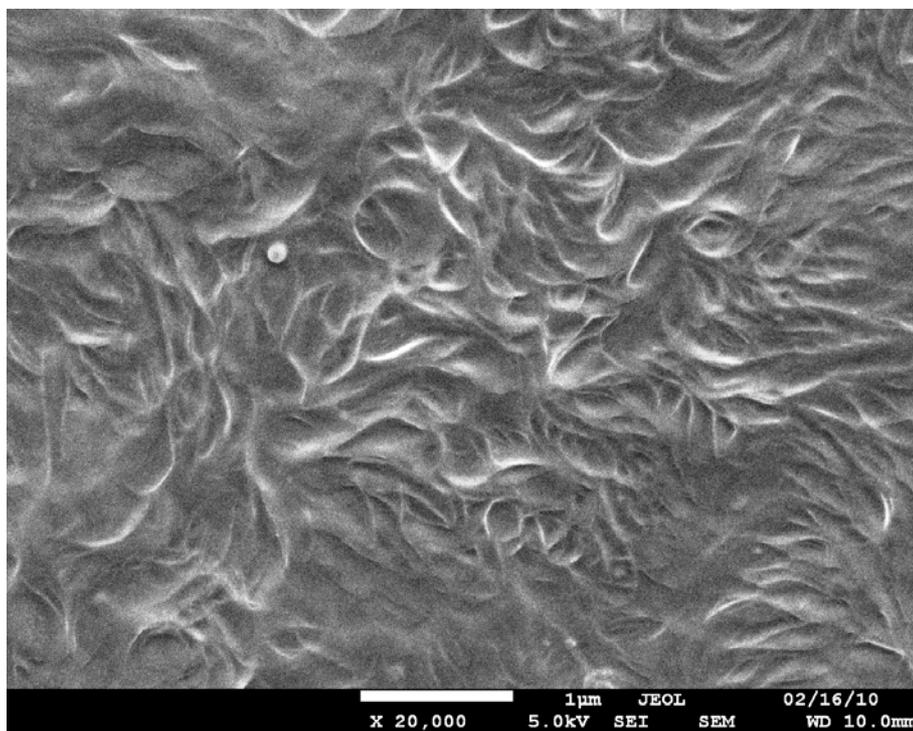


Рисунок 38. Микрофотография поверхности пленки ПЭ-Из.

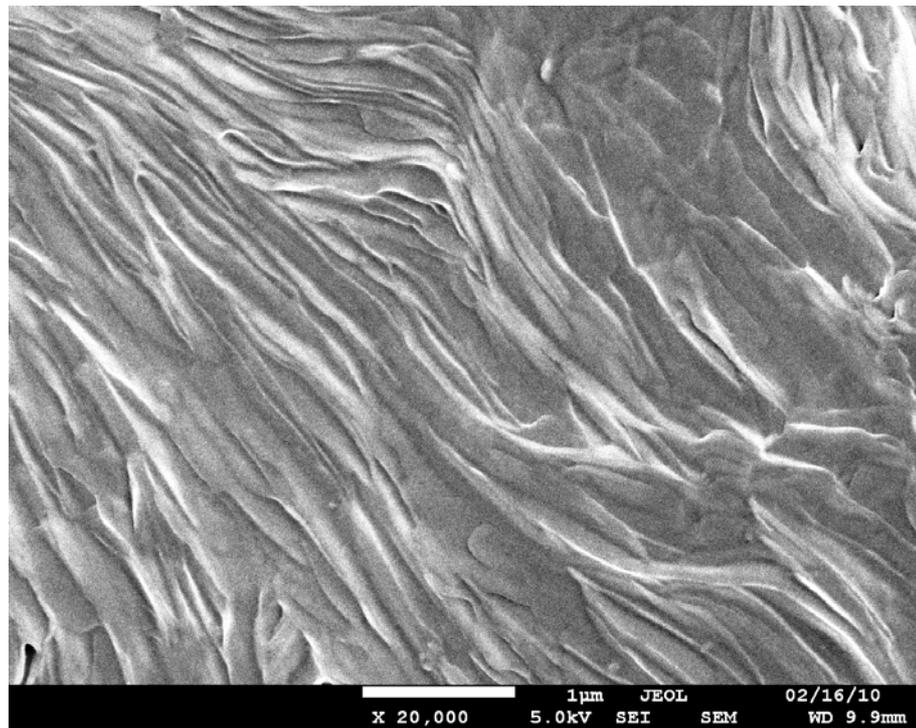


Рисунок 39. Микрофотография поверхности пленки ПЭ-Ик.

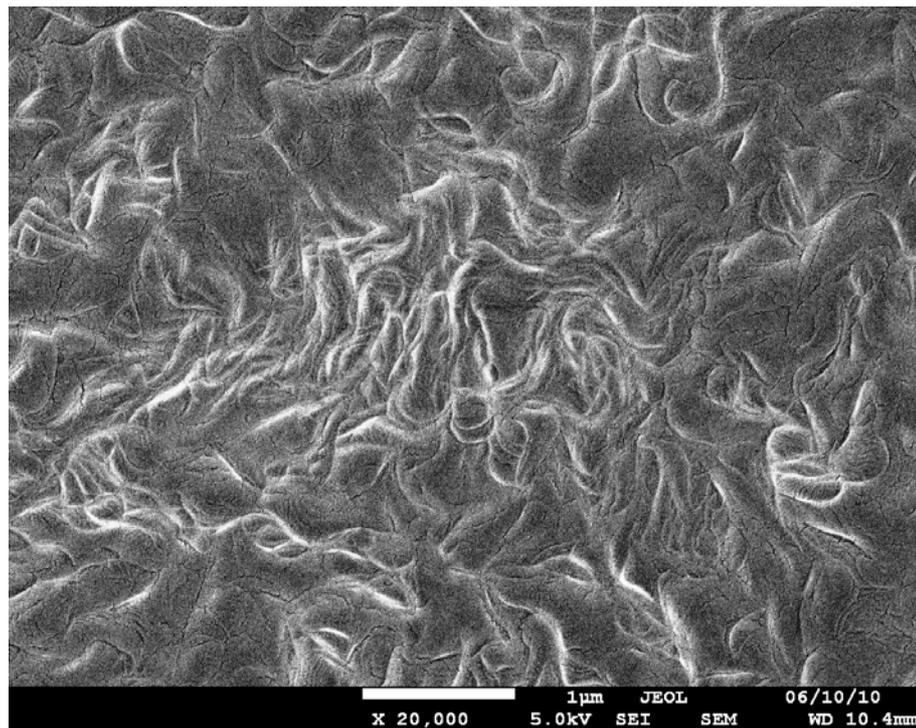


Рисунок 40. Микрофотография поверхности пленки ПЭ-Из.

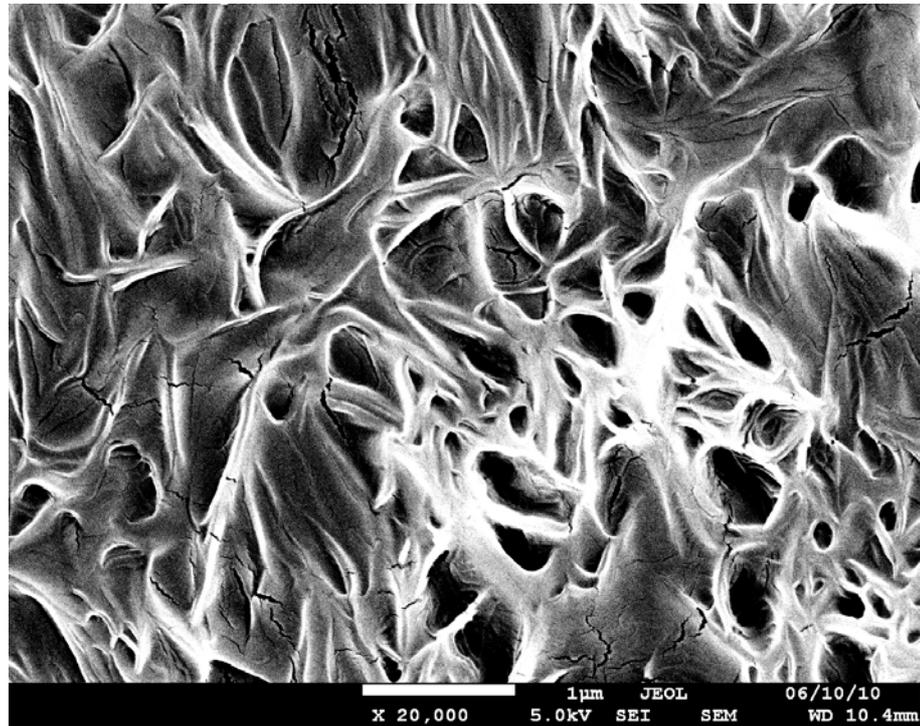


Рисунок 41. Микрофотография поверхности ПЭ-Шк.

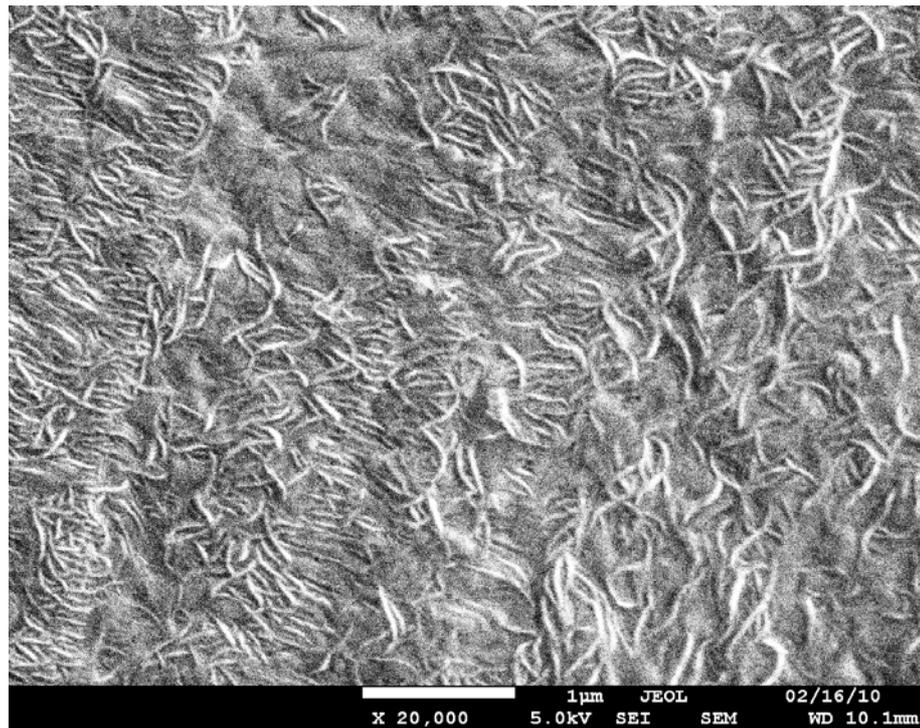


Рисунок 42. Микрофотография поверхности пленки СВМПЭ-S3.

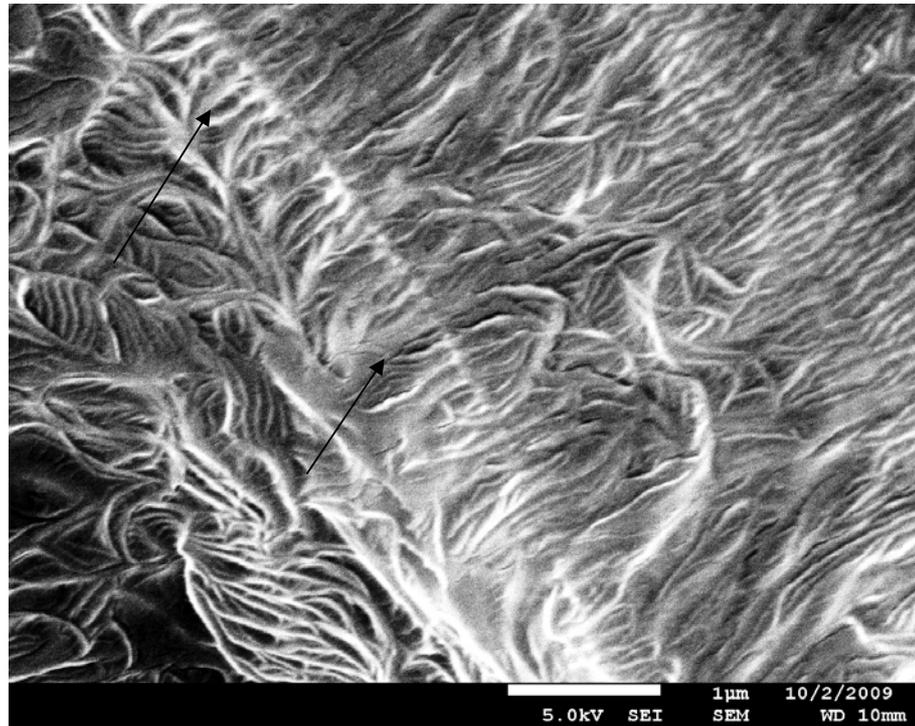


Рисунок 43. Микрофотография поверхности пленки СВМПЭ-Ск.

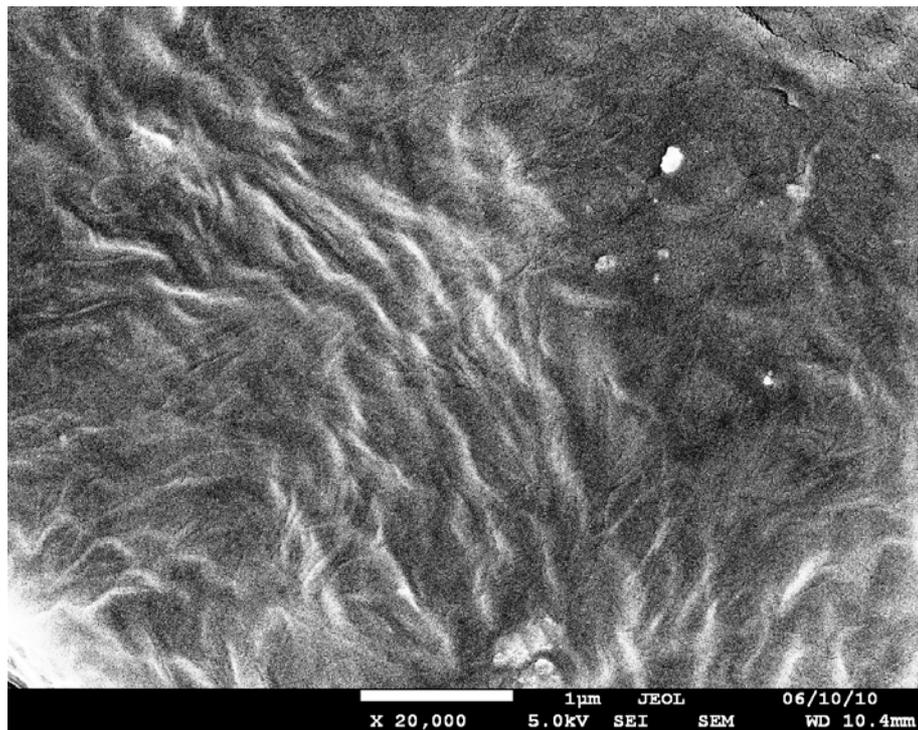


Рисунок 44. Микрофотография поверхности пленки СВМПЭ-Мз.

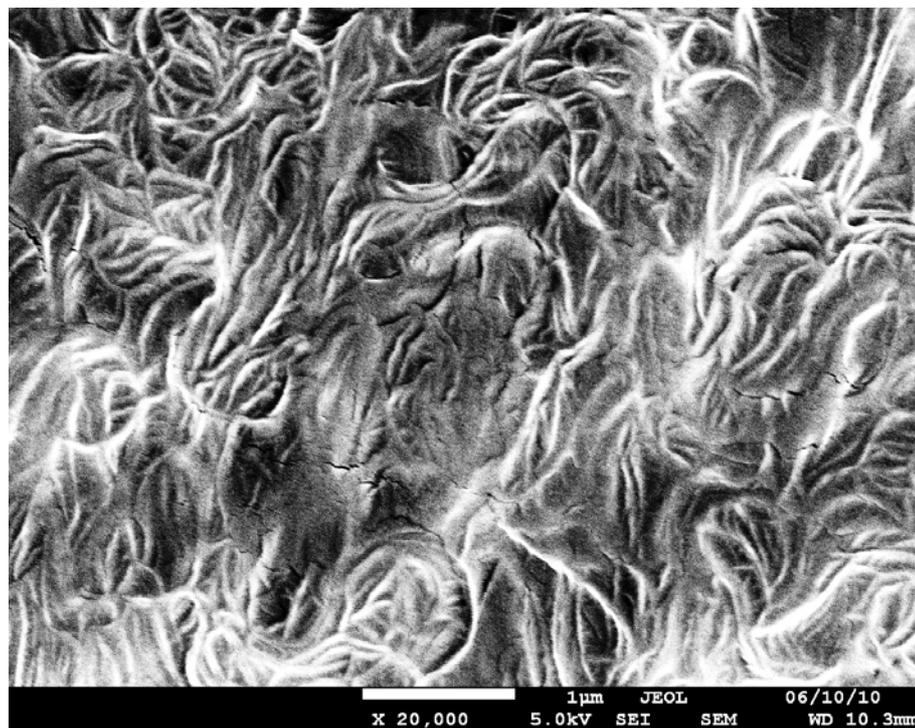


Рисунок 45. Микрофотография поверхности пленки СВМПЭ-Мк.

Как видно из приведенных снимков, протяженность и форма ламелей, а также их взаимная упаковка зависят от молекулярной массы и температурно-временных режимов кристаллизации. Ламеллярные образования в закаленных образцах невысокой молекулярной массы (ПЭ-Із и ПЭІз) короче, чем в закристаллизованных образцах (ПЭ-Ік и ПЭ-Ік), и расположены хаотичным образом. В закаленных образцах ПЭ-Із и ПЭ-Із четко прослеживаются крупные, так называемые, «доминантные» S-образные ламели (длиной ≈ 1 мкм) и более мелкие вторичные ламели, протяженностью около 0.1 мкм и толщиной примерно 27 нм, в то время как в изотермически закристаллизованных образцах ламели гораздо крупнее (длиной 2-3 мкм). В образце ПЭ-Ік ламели наложены друг на друга, а в образце ПЭ-Ік стопки ламелей образуют каркас с пустотами между стопками. Все это затрудняет оценку их толщины.

Разительное отличие ламеллярной структуры от структуры выше рассмотренных образцов наблюдается в пленках СВМПЭ-S. Преимущественными структурными образованиями, как в закаленных, так и в

закристаллизованных пленках, являются структуры типа «шиш-кебаб» (регулярные ряды ламелей исходящие из центров, расположенных на одной линии), разделенные некоторым количеством хаотично ориентированных доминантных и вторичных ламелей. В закаленных пленках эти шиш-кебабные ламели короче (≈ 0.5 мкм), а в закристаллизованных длиннее (≈ 0.8 мкм). Структура же закристаллизованного образца СВМПЭ-Мк по виду имеет сходство с закаленным образцом меньшей молекулярной массы ПЭ-Пз, что довольно естественно, поскольку вязкость расплава СВМПЭ очень высока по сравнению с ПЭ, имеющим в пять раз меньшую молекулярную массу.

Как видно, несмотря на близкие молекулярные массы, образцы (СВМПЭ-Ск,з и СВМПЭ-Мк,з) демонстрируют разные структуры, как при закалке, так и при длительной изотермической кристаллизации. По-видимому, здесь имеет место эффект «памяти расплава»: исходные реакторные порошки были синтезированы в разных условиях, имели различную структуру (см. рис 58 и 59 главы 3.2.), и при нагреве порошка даже до температуры выше температуры плавления на 40 °С в расплаве ПЭ-S сохранились устойчивые фибриллярные зародыши кристаллизации, на которых затем сформировалась шиш-кебабная структура.

Это дает нам уникальную возможность сравнить свечение от почти модельных образцов: закристаллизованного самого низкомолекулярного образца с идеальной ламеллярной структурой и сверхвысокомолекулярного образца со структурой шиш-кебаб.

В первом случае на поверхности пленки находятся базальные плоскости ламелей, образованные преимущественно регулярными складками (молекула, вышедшая из кристалла, возвращается в кристалл по кратчайшему пути в соседнюю кристаллографическую плоскость). Тогда ионизирующее излучение воздействует на торцы кристаллитов, образованные регулярными складками и малым количеством свободных петель. Во втором случае, напротив, к поверхности обращены боковые стороны кристаллитов (кристаллографические

плоскости 200 или 020, в зависимости от того по какой плоскости идет складывание) и чередующиеся с ними неупорядоченные области, представляющие собой торцы кристаллических кебабов, образованные нерегулярными складками, как это показано на схеме (рис. 46).

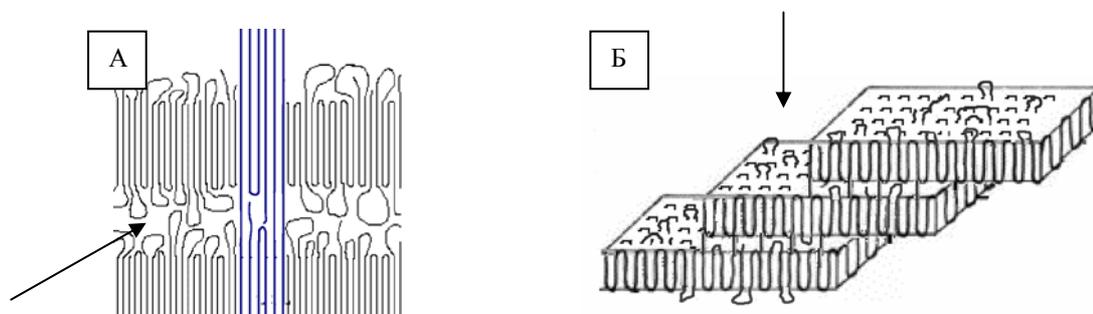


Рисунок 46. Схематичное изображение структуры типа «шиш-кебаб» (А) СВМПЭ-Sк и ламеллярной структуры, полученной при длительной кристаллизации полиэтилена с невысокой молекулярной массой (Б) ПЭ-Ик. Стрелкой показано направление ионизирующего потока.

Все остальные структуры представляют собой промежуточный вариант между этими двумя крайними случаями: ламели могут быть по разному ориентированы по отношению к поверхности пленки, а межламеллярное пространство содержать регулярные и нерегулярные складки, а также проходные молекулы разной степени свернутости. Обобщенная модель строения межламеллярных областей полимеров, закристаллизованных из расплава полимера, представленная на рис 3 (лит. обзор) была предложена в работе [54].

Корреляция интегральной интенсивности свечения и типа НМС. Если построить зависимость общей светосуммы S свечения от молекулярной массы исследованных пленок (рис 47), то сразу становится ясно, насколько выделяются по своим термолюминесцентным свойствам, как закаленные, так и изотермически закристаллизованные образцы СВМПЭ-S, **имеющие шиш-**

кебабную структуру и максимально доступную для возбуждения неупорядоченную ламеллярную поверхность.

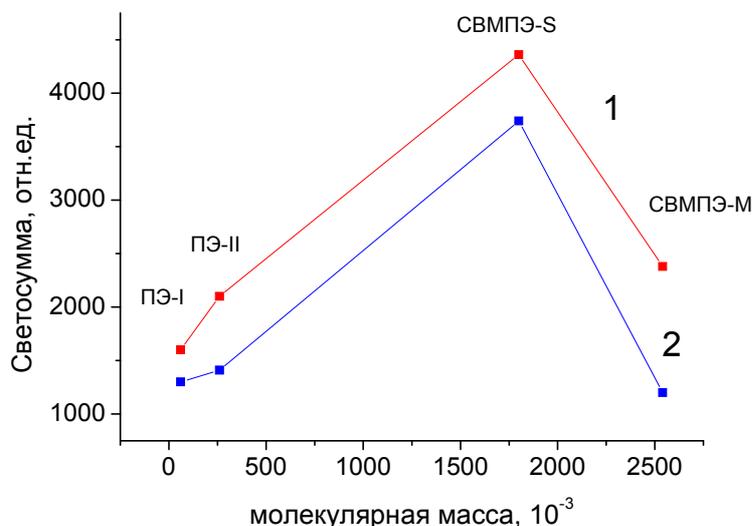


Рисунок 47. Зависимость общей светосуммы свечения пленок ПЭ, полученных изотермической кристаллизацией (1) и закаленных из расплава (2) от молекулярной массы.

Сопоставление степени кристалличности образцов, с их надмолекулярной структурой и данными по термолюминесценции позволяет внести ясность в дискуссию относительно преимущественной локализации ловушек в кристаллических или неупорядоченных областях полимеров. Закристаллизованные пленки ПЭ-1к с совершенной ламеллярной структурой (рис. 39) и степенью кристалличности **80%** (табл. 2), имеют светосумму почти в **3** раза меньшую, чем закристаллизованные шиш-кебабные пленки ПЭ-Ск с степенью кристалличности **47%** и в **1.5** раза меньшую, чем закаленные шиш-кебабные пленки ПЭ-Сз с степенью кристалличности **35%**.

По-видимому, электроны не могут стабилизироваться в регулярных складках, а наблюдаемая малоинтенсивная термолюминесценция образца ПЭ-1к обусловлена высвобождением небольшого числа электронов, локализованных в

незначительном количестве нерегулярных складок (ошибок складывания).

Таких нерегулярных складок и петель на поверхности ламеллярных кебабов в образце СВМПЭ-Sк должно быть **на порядок больше**, поскольку кристаллизация из расплава СВМПЭ в силу высокой вязкости расплава и малой репутационной способности не может привести к образованию совершенных складок. Для описания структуры такой поверхности была предложена модель т.н. «распределительного щита» [9], характеризующаяся преимущественным содержанием свободных петель, состоящих из набора разных гош-изомеров, сегментов молекул разной степени свернутости, концов молекул и пр., где есть много мест для стабилизации зарядов. Неупорядоченные области между ламелями, не образующими шиш-кебабные структуры (показанные стрелками на рис. 43) и содержащие нерегулярные складки, проходные молекулы разной степени свернутости, концы молекул и пр., также могут быть местами локализации зарядов.

Отсюда следует убедительный вывод, что светосумма термолюминесценции зависит не от степени кристалличности, а от строения неупорядоченных областей на поверхности кристаллических образований и между ними, поскольку именно там и локализуются электронные ловушки. Такой вывод сформулирован впервые, так как до сих пор не удавалось четко разделить свечение от складчатой поверхности ламелей с регулярными складками и с нерегулярными.

Обращает на себя внимание также тот факт, что светосумма термолюминесценции от закристаллизованных пленок выше, чем светосумма от закаленных пленок для всех исследованных полиэтиленов различных молекулярных масс. Можно предполагать, что при длительной кристаллизации размер и совершенство сердечника ламели растет, а на ее поверхность постепенно выталкивается все большее количество нерегулярных конформеров, концов молекул, низкомолекулярных фракций, неправильных

складок и пр. Это предположение подтверждается данными рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах, проведенного в цитированной выше работе [54] на тех же самых образцах. Было установлено, что в изотермически закристаллизованных пленках не только размеры кристаллитов, но и размеры неупорядоченных областей существенно выше (16.5-19.5 нм), чем в закаленных (13.0-11.5 нм) образцах, что позволяет допустить существование **в них большего количества электронных ловушек.**

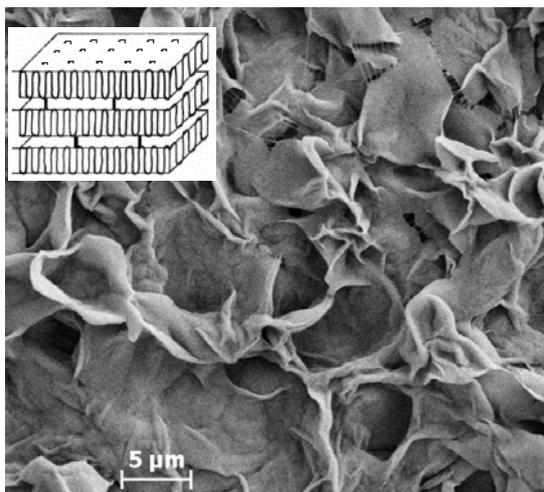


Рисунок 48. Микрофотография гель-закристаллизованного образца СВМПЭ-Sp. На врезке представлена схема расположения ламелей с регулярными складками.

Высказанное утверждение также подтверждается исследованием образца ПЭ-Sp, полученного кристаллизацией из полуразбавленного раствора (1.5 %) исходного насцентного порошка в декалине. Поскольку в растворе уничтожались исходные фибриллярные зародыши, образец кристаллизовался в ламеллярной форме с регулярными складками через состояние геля (рис. 48). Степень кристалличности такого образца составляла 80 %. Как известно, структура гель-закристаллизованных образцов напоминает структуру мата из монокристаллов и содержит минимальное количество проходных молекул. Интегральная интенсивность свечения от данного образца ПЭ-Sp наименьшая

по сравнению со всеми образцами, полученными кристаллизацией из расплава, что указывает на незначительное число электронных ловушек в нем, которыми являются вероятней всего конформационные дефекты типа кинков в кристаллитах (см. табл. 2. и рис. 49).

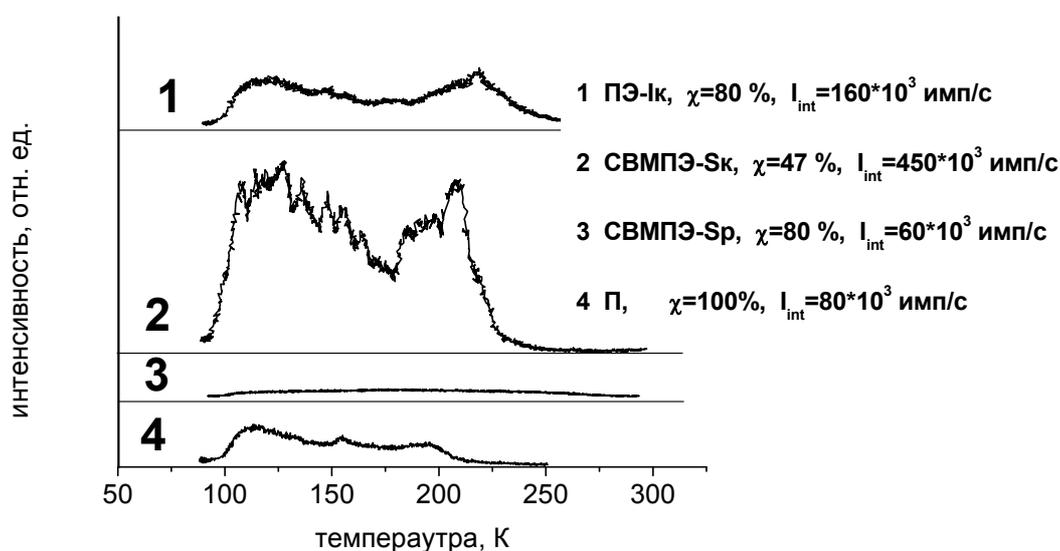


Рисунок 49. Кривые свечения от образцов ПЭ-Ик, СВМПЭ-Ск, СВМПЭ-Sp, П. Приведены степени кристалличности образцов и интегральная интенсивность свечения.

Интересные результаты показало исследование ламеллярного поликристалла, сформированного из расплава парафина (*n*-эйкозан). Данный образец (образец П, степень кристалличности 100 %), образован из ламеллярных кристаллов с распрямленными цепями, поскольку короткие цепи при кристаллизации не образуют складки (рис. 50.) Наличие свечения от данного образца П при низких температурах (рис. 49.) указывает на возможность захвата электронов в микрополостях между слоями молекулярных кристаллитов. При этом общая интегральная светимость S (табл. 2.) меньше чем

для образцов ПЭ, полученных кристаллизацией из расплава. Также обращает на себя внимание отсутствие ВТ пика.

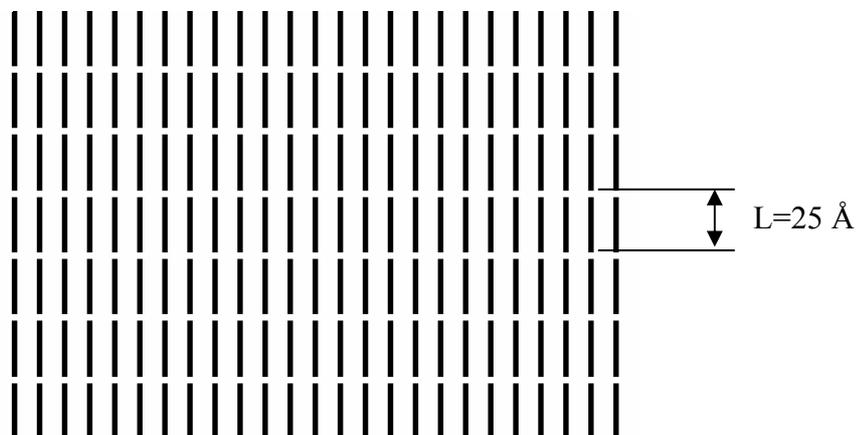


Рисунок 50. Расположение молекул в поликристалле парафина (н-эйкозан), образец П.

Из полученных данных можно сделать вывод, что наблюдаемая термолюминесценция преимущественно обусловлена разрушением электронных ловушек, сосредоточенных в неупорядоченной области. Для более глубокого понимания природы электронных ловушек, опустошение которых при нагреве привело к наблюдаемым пикам термолюминесценции, надо оценить их энергетические характеристики.

3.1.6. Электронные ловушки в ПЭ. Связь между глубиной ловушки и молекулярной подвижностью.

Для описания электронной структуры полимеров применяют подходы метода молекулярных орбиталей, заключающегося в расчете электронных состояний на основании представлений о распределении электронной плотности. Согласно исследованиям и теоретическим расчетам в этой области для молекулы полиэтилена в *транс*-конформации расстояние между высшей заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО σ -орбиталь) и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО σ^* -орбиталь) по энергетической шкале

составляет примерно 8,8 эВ. При этом состояние избыточного электрона, принимаемое условно за дно зоны проводимости ПЭ можно приближенно считать примерно равным положению НСМО. Многими исследователями было отмечено, что изменение в длине связи между соседними атомами углерода приводит к отщеплению электронного уровня от дна зоны проводимости. При этом возникает локализованное состояние, при попадании на которое электрон может считаться захваченным. Величина отщепления зависит от степени нагружения связи. Именно такой характер изменения в электронных состояниях был отмечен авторами работы по расчету возникновения локальных состояний в энергетической щели при изменении конформации молекулы. С целью лучшего понимания роли конформационных дефектов в образовании в ПЭ пространственного заряда Meunier и Quirke [118], используя теорию функционала плотности (DFT), провели расчет сродства к электрону и его изменения для различных конформаций молекул «модельного» насыщенного углеводорода - три-декана ($n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$), имеющего зонную структуру, подобную зонной структуре ПЭ [155]. При использовании компьютерного моделирования молекулярной динамики тридекана в аморфном состоянии ими была рассчитана глубина электронных ловушек и найдено, что конформационные дефекты в таких парафиновых восках могут создавать мелкие электронные ловушки с энергиями **примерно 0.15 эВ. Конформационными дефектами, играющими роль таких электронных ловушек, могут быть, например, дефекты типа 2G1.**

Тем же коллективом авторов также было отмечено, что разупорядоченность в конформационном составе макромолекул может приводить к возникновению более глубоких электронных ловушек, с глубиной вплоть до 0.3 эВ, что в частности имеет место в неупорядоченных областях реальных образцов ПЭ (см. рис. 51). Экспериментально наличие энергетического хвоста локализованных состояний было подтверждено авторами [150].

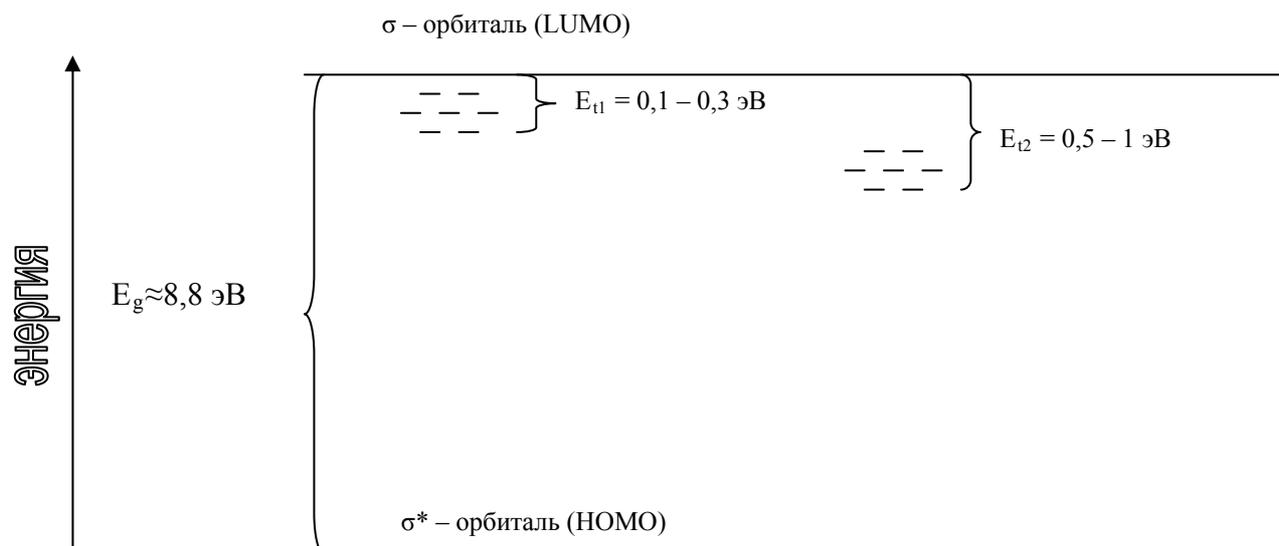


Рисунок 51. Электронные состояния в «запрещенной зоне» ПЭ. E_g – ширина запрещенной зоны, E_{t1} – глубина ловушки, обусловленные конформационными дефектами, E_{t2} – глубина ловушек типа “межмолекулярная полость”.

Помимо ловушек - конформационных дефектов в полимерах возможно наличие локализованных состояний имеющих иную природу. Известно, что как для полярных, так и для неполярных полимеров при взаимодействии с ними ионизирующего излучения, помимо электронов проводимости могут образовываться сольватированные электроны. То есть локализованные электроны, связанные с окружающими молекулярными группировками силами электростатического взаимодействия. По энергетической шкале состояние сольватированного электрона определяется диаметром сольватационного слоя и дипольным моментом молекулярных группировок. Электронные ловушки подобного типа получили название «межмолекулярная полость». В рамках полуконтинуальной модели глубина такой ловушки может быть определена с использованием следующего подхода [95, 156] (см. рис. 52). Полная энергия системы (среда + сольватированный избыточный электрон) с попыткой учета

структурных особенностей молекул среды и самого структурного дефекта определяется выражением:

$$E_t = E_k + E_e^s + E_e^l + E_m^s + E_m^l + E_G + E_v + E_{HH} \quad (29)$$

где E_k – кинетическая энергия избыточного избыточного электрона, E_e и $-E_e^l$ вклады в электронную энергию короткодействующих и дальнедействующих взаимодействий ориентационного характера, E_m^s и E_m^l – вклады в общую энергию диполь-дипольных отталкивающих взаимодействий в сольватационном слое (ближнее окружение и за его пределами), E_G – короткодействующее взаимодействие (отталкивание) избыточного электрона с электронами среды, E_v – энергия образования полости в среде, E_{HH} – энергия отталкивающего взаимодействия химически не связанных между собой водородных атомов. В приближении точечных диполей в и сферической симметрии сольватационного слоя:

$$E_v = 4\pi(r_d^2 - r_s^2)\gamma, \quad E_g = V_0(1 - C) \quad (30)$$

где r_d – расстояние от избыточного электрона до молекул, составляющих сольватационный слой, r_s – радиус молекул, γ – поверхностная энергия полости, V_0 – энергия электрона вблизи дна зоны проводимости, C – плотность заряда внутри сферической полости радиуса. Для неполярных систем в том же приближении:

$$E_e^s = -N_m \alpha e^2 C / 2r_d^4 \quad (31)$$

где N_m – число одинаковых молекулярных групп в сольватационном слое, α – молекулярная поляризуемость. Учет структуры молекул дает более сложное выражение для E_e^s .

Диполь-дипольное взаимодействие отталкивания в сольватационном слое описывается выражением:

$$E_m^s = \frac{D_N}{r_d^3} (\mu_g |\cos \theta| + \frac{e\alpha C}{r_d^2})^2 \quad (32)$$

где D_N – численная константа, зависящая от числа и геометрического расположения диполей, θ – угол между вектором и линией соединяющей избыточный электрон с центром диполя.

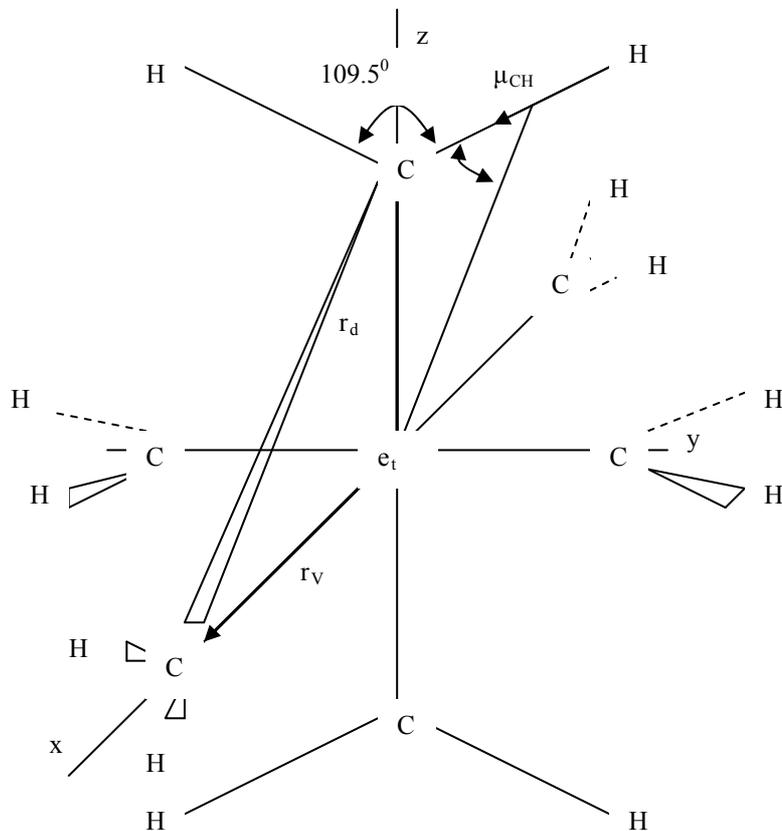


Рисунок 52. Модель межмолекулярной полости. r_v – радиус полости, r_d – расстояние от избыточного электрона до молекул составляющих сольватационный слой.

Описанная полуконтинуальная модель к полимерам может быть применена только качественно, поскольку учет структурных особенностей молекул представляет на настоящее время еще не решенную задачу. Однако в работе [156] глубина такой ловушки в неполярных алканах ($\mu_{g\text{C-H}}=0.4\text{ D}$), рассчитанная с применением модели полости, составляет 0.5 эВ. В то же время, если в стенках полости присутствуют группы, обладающие постоянным или наведенным дипольным моментом, такие, как например, карбонильные группы

($\mu_{g\ C=O}=2.7\ D$) или двойные связи, то энергетическая глубина полости может увеличиваться вплоть до 1 эВ [116]. Наличие сольватированных электронов в неполярных полимерах, подверженных воздействию ионизирующего излучения, было экспериментально обнаружено многими авторами с использованием метода ЭПР [117].

Присутствие примесей, как уже упоминалось в литературном обзоре, также приводит к возникновению локализованных энергетических состояний в энергетической щели. Однако глубина такой ловушки может составлять единицы эВ и не представляет интереса для настоящего исследования.

Для точной характеристики энергетического положения электрона на уровне прилипания вводятся понятия оптической и термической глубин электронной ловушки. Оптической глубиной электронной ловушки называют минимальную величину энергии кванта излучения, поглощение которого приводит к выходу электрона из ловушки. Термическая глубина электронной ловушки отличается от оптической глубины на величину энергии реорганизации среды, поскольку электронный переход под действием света из основного состояния ловушки в состояние проводимости происходит в соответствии с принципом Франка-Кондона без изменения в пространственном положении атомов.

Глубины электронных ловушек, получаемые из анализа кривых термовысвечивания являются термическими. Однако в случае полимеров переход электрона с уровня ловушки в состояние проводимости, по сравнению с низкомолекулярными твердыми телами имеет более сложный характер. В многочисленных исследованиях наблюдали совпадение температурного положения пиков термовысвечивания с низкотемпературными релаксационными переходами в ПЭ [48, 56, 57, 87 - 89, 100, 105]. Рассчитываемая из анализа кривых свечения величина энергии активации термолюминесценции численно совпадала с величиной энергии активации молекулярной подвижности. При этом в областях релаксационных переходов

может наблюдаться как простой переход электрона с уровня ловушки в состояние проводимости за счет флуктуаций тепловой энергии, так и более сложный двустадийный переход. Как указано в работах [95, 157], в областях размораживания подвижности структурных элементов для ловушек типа межмолекулярная полость, упорядоченная ориентация групп, составляющих стенки полости, разрушается, что приводит к эрозии электронной ловушки или даже ее гибели. При этом резко возрастает вероятность перехода электрона из связанного состояния в квазисвободное путем термического выброса. К тому же необходимо отметить, что поскольку в областях релаксационных переходов имеют место конформационные перестройки, то с изменением конформации цепи также может происходить гибель электронных ловушек, образованных нерегулярностью основной цепи макромолекулы. Именно эти явления и являются причинами совпадения энергии активации термолюминесценции с величиной энергии активации молекулярной подвижности.

3.1.7. Энергия активации термолюминесценции.

Существуют разные методические подходы для оценки величины энергии активации при анализе кривых свечения. В общем случае кривая свечения отображает скорость процесса опустошения электронных ловушек. Кинетика этого процесса может описываться уравнениями первого порядка (в том случае, когда повторный захват освободившегося электрона маловероятен) или второго порядка (если вероятность повторного захвата >1). В работах [83, 100] было установлено, что при использовании для возбуждения термолюминесценции низкоэнергетического (<100 эВ) потока электронов повторный захват электрона ловушкой маловероятен. Поскольку в наших опытах мы использовали маломощную холодную плазму газового разряда в аргоне, можно принять, что опустошение ловушек подчиняется кинетике первого порядка и рассчитать энергию активации термолюминесценции для каждого пика свечения с использованием условия максимума, переписанного в виде (см. главу 1.4):

$$E_{ТЛ} = kT_m \ln \left[\frac{kT_0^2}{\tau_0 E_{act} \beta} \right] \quad (33)$$

где $E_{ТЛ}$ – энергия активации термолюминесценции, k – постоянная Больцмана, T_m – температура положения максимума свечения, T_0 – температура, при которой наблюдается увеличение интенсивности свечения, τ_0 – период колебаний атомов в твердом теле (10^{-13} с), β – скорость разогрева.

Полуширина реальных наблюдаемых нами НТ и ВТ пиков (рис. 53) гораздо больше полуширины элементарного максимума, что свидетельствует о том, что имеет место разброс однотипных ловушек по глубине. Принимая, что электронной ловушкой в полимере может являться диэлектрическая полость, стенки которой в общем случае образованы сегментами молекул в неупорядоченной области, или нерегулярный конформер, то отклонение значения энергии активации от среднего значения подвержено большому количеству случайных факторов, и поэтому распределение ловушек по глубине вокруг среднего значения может быть аппроксимировано нормальной функцией распределения. В таком случае отклонение энергии активации от среднего значения может быть определено по формуле (34).

$$\Delta E_{ТЛ} = E_{ТЛ} \frac{\sqrt{\Delta T_1^2 - \Delta T_2^2}}{T_m} \quad (34)$$

где ΔT – определяется из параметров гауссовой кривой при подгонке экспериментального максимума.

Возможен также расчет энергии активации в соответствии с методом начальных скоростей [100, 158]. Метод начальных скоростей заключается в анализе роста интенсивности свечения на начальном участке пика свечения. Для этого строится зависимость логарифма интенсивности от обратной температуры, которая близка к линейной, и по ее наклону определяется энергия активации в соответствии с (35).

$$\ln(I) = S - \frac{E_{ТЛ}}{k} T \quad (35)$$

где S – предэкспоненциальный множитель, основной вклад в который вносит частотный фактор.

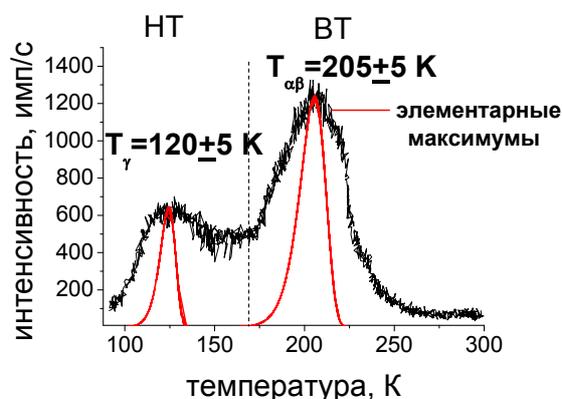


Рисунок 53. Представлена реальная экспериментальная кривая свечения от образца ПЭ-Из. Красным построены теоретические элементарные максимумы свечения термолюминесценции, с использованием уравнения кинетики первого порядка (16).

В случае перекрывающихся пиков люминесценции на кривых свечения, применяют многоступенчатый разогрев образца от 77 К до последовательно повышающихся значений температуры. Таким образом, разбивая кривую свечения на несколько интервалов, и, применяя ступенчатый нагрев в каждом интервале, можно получить ряд экспонент, соответствующих разгоранию люминесценции в области каждого пика свечения, и для каждого интервала измерить $E_{ТЛ}$.

Расчеты с использованием обоих подходов, показали, что энергии активации разгорания термолюминесценции в области HT и VT равны примерно 0.3 эВ \pm (6.9 ккал/моль, 28.9 кДж/моль) и 0.5 (11.5 ккал/моль, 48.1 кДж/моль) эВ, соответственно. Точные значения энергий активации люминесценции для всех исследованных пленок приведены в таблице 3.

Таблица 3. Энергия активации термолюминесценции для пленок ПЭ, полученных кристаллизацией из расплава.

Образец	M_w , г/моль	НТ-максимум			ВТ-максимум		
		Т, К ± 2	$E_{ТЛ}$	$\Delta E_{ТЛ}$	Т, К ± 2	$E_{ТЛ}$	$\Delta E_{ТЛ}$
ЗАКАЛКА							
ПЭ-Із	60тыс	124	0.32	0.07	205	0.52	0.07
ПЭ-ІІз	250 т	123	0.32	0.06	205	0.51	0.09
СВМПЭ-Сз	1.8млн	117	0.3	0.09	210	0.53	0.05
СВМПЭ-Мз	2.8млн	116	0.31	0.06	212	0.54	0.07
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ							
ПЭ-Ік	60тыс	120	0.31	0.07	219	0.56	0.06
ПЭ-ІІк	250 т	114	0.3	0.07	205	0.52	0.08
СВМПЭ-Ск	1.8млн	126	0.33	0.09	210	0.53	0.06
СВМПЭ-Мк	2.8млн	120	0.34	0.07	209	0.53	0.06

Располагая теперь результатами относительно локализации электронных ловушек и энергий активации их опустошения, перейдем наконец к рассмотрению взаимосвязи наблюдаемых термолюминесцентных процессов с релаксационными переходами молекулярной подвижностью в приповерхностных слоях

3.1.8. Молекулярная подвижность.

Релаксационные процессы в объеме ПЭ интенсивно исследовались при использовании различных методов релаксационной спектроскопии

(спектроскопии диэлектрических потерь [61], механической спектроскопии [55], ДСК [11], радиотермолюминесценции [158] и др.) обладающих разной чувствительностью и детектирующих поэтому различное число релаксационных переходов. Поскольку, температурное положение и количество наблюдаемых переходов зависит от морфологии ПЭ, степени его разветвленности, и экспериментальных условий проведения измерений (скорости нагрева, диапазона частоты и пр.), то имеет место заметная путаница в их классификации и интерпретации. Это обстоятельство подробно обсуждается в ряде монографий [48, 50, 53, 159].

Обычно релаксационные переходы обозначаются буквами греческого алфавита α , β , γ , δ в алфавитном порядке с понижением температуры. При суммировании данных, полученных для блочного ПЭ, закристаллизованного из расплава, отмечают несколько характерных температурных областей релаксации, наблюдаемых в ПЭ: переход в районе 125-140 К относят к мелкомасштабной подвижности (локальная релаксация концов молекул, локальные повороты связей в пределах 1-2 мономерных единиц в дефектных областях кристаллитов, движение нескольких кинетических единиц на поверхности кристаллитов и в аморфных областях). Релаксацию в этой области обычно называют γ -релаксацией. Переход в области температур 140-160 К относят к квази-независимой сегментальной подвижности (обозначаемой, как β -релаксация), а в области температур 190-220 К - к кооперативной сегментальной подвижности (обозначаемой, как α -релаксация или стеклование) больших молекулярных сегментов, сопоставимых по величине с сегментом Куна (7-8 мономерных единиц у ПЭ) [53]. Наблюдаемое иногда смещение температуры стеклования (T_c) в сторону более высоких температур 230-250 К объясняют существованием в теле внутренних напряжений. Характерные энергии активации, рассчитанные разными авторами при использовании различных методов, дают в общем-то близкие результаты. Оценки энергии активации γ -релаксации находятся в диапазоне от 0.07 до 0.3 эВ [56]. Для β и α -

переходов приводятся более высокие цифры 0.5-0.8 эв [53, 55]. Расчеты по данным радиотермолюминесценции, полученным для ПЭ с примесями дают еще большие величины (1-2 эв) [48].

Как было показано в начале этой главы, на экспериментальных кривых свечения от исследованных пленок ПЭ можно было с уверенностью выделить 2 пика: НТ пик в области 114-124 К и ВТ пик в области 205-220 К. Поскольку изменения в температурном положении максимумов термовысвечивания от исследованных образцов ПЭ разной молекулярной массы, закристаллизованных в различных условиях, не превышают нескольких градусов, можно предположить, что в основе природы каждого пика лежат одинаковые релаксационные процессы. Сопоставляя наши расчеты с приведенными выше литературными данными относительно температурного положения и энергии активации релаксационных переходов, можно утверждать, что наблюдаемый НТ пик на кривой свечения обусловлен γ -релаксационными процессами, а ВТ пик – процессами стеклования. Ближайший к переходу стеклования β -переход на кривых свечения, как отдельный пик не просматривается. Однако в этой температурной области интенсивность свечения достаточно высока. Надо сказать, что в релаксационных спектрах (механических, диэлектрических и пр.) этот переход тоже не всегда проявляется в виде пика, а чаще виден, как перегиб на низкотемпературном крыле α -пика стеклования, а иногда оба пика просто сливаются. При использовании метода ДСК было доказано, что проявление β -перехода в значительной степени зависит от предыстории образца. В общем случае интенсивность β -релаксации примерно на порядок ниже, чем интенсивность α -перехода, а сам β -переход проявляется в значительно более широком температурном интервале.

В. И. Веттегрень и др. [160], изучая релаксацию в высокоориентированных полимерах, обратил внимание на совпадение температур релаксационных переходов и характеристических температур фундаментальных колебаний

отдельных молекулярных групп T_{char} [161]. При этих температурах происходит размораживание торсионных и деформационных мод колебаний скелета молекул и большеамплитудных поворотных движений атомных групп. По-видимому, это обстоятельство и приводит к термическому выбросу электрона из ловушки, в которой активизируются соответствующие фундаментальные колебания.

Используя подходы, разработанные Берштейном и Егоровым [53], мы попробовали оценить величину кинетической единицы движения, подвижность которой размораживается в наблюдаемом нами ВТ пике. В работе [162], было установлено, что в полимерах отсутствует связь между энергией когезии, отнесенной к молю мономерных звеньев, и энергией активации β -перехода. Вместе с тем, если условно рассматривать линейный полимер, как состоящий из квазимолекул - статистических сегментов, как кинетических единиц, то согласно анализу, проведенному на 26 полимерах, справедливой оказалось выражение, устанавливающее связь между величиной кинетической единицы движения (числом мономерных звеньев в ней) и энергией активации релаксационного процесса в области размораживания сегментальной подвижности (8).

$$E_{act} \approx (0.3 \pm 0.05)E_K n + B \quad (36)$$

где E_{act} – энергия активации релаксационного перехода, E_K – энергия когезии (9 кДж/моль), n – число мономерных звеньев в кинетической единице движения, B – барьер внутреннего вращения в гибких цепях (15 кДж/моль для поворота вокруг связи С-С).

Если в эту формулу подставить вместо энергии активации релаксационного перехода энергию активации термолюминесценции ВТ пика, то можно получить количественную оценку величины кажущейся кинетической единицы движения (число мономерных групп, вовлеченных в элементарный акт движения), размораживание подвижности которой происходит в данной температурной области. Расчет дает достаточно разумную

величину кажущихся кинетических единиц движения, равную 12 мономерным звеньям, сравнимых по своей величине, но все же превышающих сегмент Куна, величина которого для ПЭ составляет 8 мономерных звеньев. Несколько завышенная оценка получается, по-видимому, из-за того, что ВТ пик представляет собой наложение свечения, обусловленного опустошением ловушек за счет двух релаксационных процессов – β и α - релаксации, в то время, как формула была выведена только для β -процесса, т.е для квази-независимого, а не кооперативного сегментального движения, характерного для процесса стеклования. Для более точной оценки величины кинетических единиц движения, подвижность которых разрушает ловушки в области β -релаксации, надо провести разложение кривой свечения на составляющие пики термовысвечивания. Однако, эта процедура достаточно произвольна. Неясно, на сколько элементарных пиков следует разложить экспериментальную кривую. Известно только, что элементарные пики термовысвечивания асимметричны и затянуты в сторону низких температур в случае кинетики первого порядка. Все же мы рискнули провести условное разложение кривой свечения от реакторного порошка СВМПЭ, в которой лучше просматривались составляющие пики. Пример такого разложения будет приведен в следующей главе.

3.1.9. Особенности изотермической люминесценции.

В методе термолюминесценции полимеров широко уделяется внимание характеру спада интенсивности свечения при температуре при которой происходила ионизация [163, 164]. Данная люминесценция называется изотермической рекомбинационной люминесценцией. Она отображает спад концентрации стабилизированных электронов во времени. Интенсивность спада определяется временем жизни электрона захваченного ловушкой, сольватированного электрона, свободного электрона и иона. Выражение для закона спада может быть получено как в предположении туннелирования

электрона, так и диффузного сближения зарядов. Диффузионное сближение определяется релаксационными процессами, происходящими при температуре изотермической люминесценции. А основной причиной тунеллирования является кулоновское взаимодействие между электроном и ионом. Закон спада интенсивности, как известно из литературы, как в случае диффузионной гибели зарядов, так и в случае гибели зарядов по туннельному механизму будет гиперболическим:

$$I = \frac{I_0}{1 + pt} \quad (37)$$

где I_0 – интенсивность в начальный момент времени, p – безразмерный параметр. Так как сумма двух гипербол также является гиперболой, то выделить отдельно рекомбинацию, протекающую по туннельному механизму и рекомбинацию, протекающую по диффузионному механизму, не располагая данными об изменении спектрального состава в ходе спада и не прибегая к дополнительным экспериментальным ухищрениям, описанным в [164] невозможно.

В настоящей работе для всех образцов ПЭ, полученных кристаллизацией из расплава, из анализа спада изотермической люминесценции со временем получены параметры – p и I_0 . Как видно (рис. 54) зависимость $I/I_0=f(t)$ аппроксимируется прямой, тангенс угла наклона которой и является параметром p . На рисунке 55 приведены зависимости такого типа для всей серии образцов, а в таблице (табл. 4) даны параметры, определенные графическим методом (p) и измеренные при проведении эксперимента (I_0)

Однако значения I_0 носят исключительно оценочный характер, так как регистрация люминесценции начинается не сразу после прекращения действия разряда, что обусловлено недостатками экспериментальной установки. Формула (37) по сути является формулой Беккереля, которая, как известно, была получена эмпирически. Величина параметра p отображает время жизни

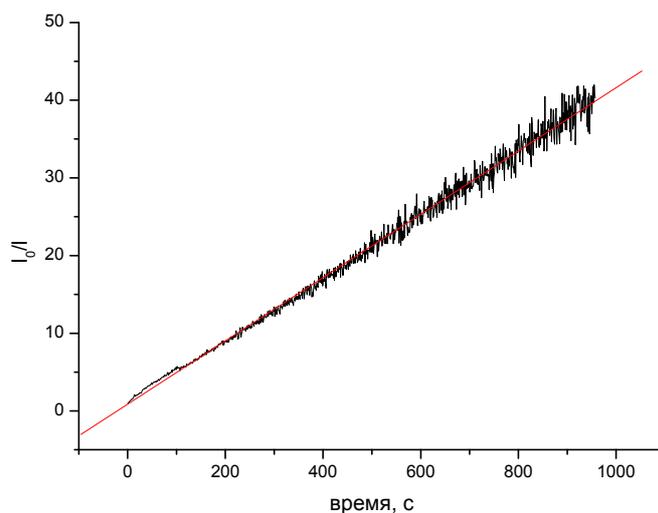


Рисунок 54. Зависимость величины обратной интенсивности от времени для образца ПЭ-Шк.

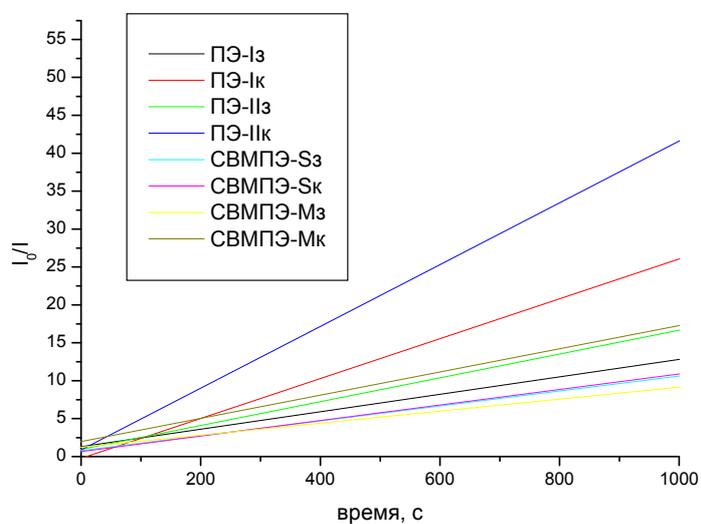


Рисунок 55. Зависимость величины обратной интенсивности от времени для образцов пленок ПЭ, полученных кристаллизацией из расплава.

Таблица 4. Параметры изотермической люминесценции для пленок ПЭ, полученных кристаллизацией из расплава.

Образец	I_0	p	p_k/p_z
ПЭ-Із	2000	0.011	2.4
ПЭ-Ік	4200	0.026	
ПЭ-ІІз	6900	0.016	4.1
ПЭ-ІІк	23700	0.041	
СВМПЭ-Сз	8700	0.010	1.0
СВМПЭ-Ск	5900	0.010	
СВМПЭ-Мз	2100	0.008	1.9
СВМПЭ-Мк	6100	0.015	

захваченного электрона при данной температуре, и определяется интенсивностью микроброуновского движения (в случае диффузионного характера рекомбинации), величиной глубины электронной ловушки и расстоянием между зарядами (в случае туннельного характера рекомбинации).

Из полученных данных можно заключить, что время жизни захваченного электрона в случае образцов полученных изотермической кристаллизацией из расплава несколько больше либо равно времени жизни электрона в случае образцов, полученных закалкой расплава. Возможной причиной этого является меньшая интенсивность молекулярной подвижности при температуре жидкого азота. (так эта подвижность меньше и в закаленных и в закристаллизованных образцах). Вывод неясен, если учесть, что в других местах мы утверждаем о большей подвижности на поверхности закристаллизованных образцов)

3.1.10. Заключение.

Согласно полученным данным общее заключение можно представить следующим образом. В приповерхностных слоях пленок полиэтилена полученных кристаллизацией из расплава хорошо различаются два релаксационных перехода, обусловленных размораживанием молекулярной подвижности следующего типа - размораживание торсионных колебаний при температуре 120 К (γ -релаксация) и размораживание сегментальной подвижности при температуре 210 К ($\alpha\beta$ - релаксация). При этом на интенсивность молекулярного движения оказывает существенное влияние морфология приповерхностного слоя.

В зависимости от условий кристаллизации и молекулярной массы ПЭ изменяется конформационный состав неупорядоченной области, что приводит к перераспределению в интенсивности проявления релаксационных переходов. Причем было обнаружено, что для пленок полученных закалкой расплава интенсивность высвечивания, обусловленная размораживанием сегментальной подвижности проходных молекул, выше чем в пленках полученных изотермической кристаллизацией, что указывает на большое количество ненапряженных проходных молекул в их (пленок, полученных закалкой) неупорядоченной области.

3.2. Молекулярная подвижность в приповерхностных нанослоях реакторных порошков СВМПЭ, полученных при различных условиях синтеза.

Интерес к структуре реакторных порошков СВМПЭ, получаемых непосредственно в процессе синтеза, возрос в последние несколько десятилетий в связи с невозможностью переработки сверхвысокомолекулярного полимера в изделия с использованием традиционных расплавных технологий из-за высокой

вязкости расплава. В конце 70-х годов для получения высокопрочных высокомодульных волокон из СВМПЭ П.Смитом и П.Лемстрой [139] был разработан метод так называемой гель-технологии, заключающийся в экструзии малоцентрированного раствора полимера в декалине или минеральном масле в осадительную ванну, с последующей высокотемпературной вытяжкой образующегося в ванне гель-волокна. Спустя некоторое время, тем же П. Смитом была обнаружена удивительная способность реакторного порошка СВМПЭ образовывать монолитную пленку при спекании ниже температуры плавления, которую затем можно было вытянуть до высоких ориентационных удлинений и получить ориентированные пленочные нити СВМПЭ с высокими механическими характеристиками, приближающимися к характеристикам волокон, получаемых по гель-технологии. Это открытие стимулировало работы по созданию так называемого «сухого» метода переработки СВМПЭ [165, 166], и в США, начиная с 1998 года уже производятся пленочные нити Tensylon, полученные безрастворным методом. Но их прочность (2.5 ГПа) уступает все-таки прочности волокон Дупеета (фирма DSM, Голландия) и Spectra (фирма Honeywell, США), производимых по гель-технологии (3.5 ГПа). Поэтому работы по совершенствованию этого метода продолжают. Основными достоинствами безрастворного метода, по сравнению с промышленным методом гелеформования, являются его экологическая безопасность, простота и дешевизна. В то же время оказалось, что не все реакторные порошки обладают способностью к монолитизации и ориентационной вытяжке. Обычно монолитизация происходит в две стадии: сначала порошок компактируют, т.е. подвергают воздействию давления при комнатной температуре с целью обеспечить лучший контакт между частицами порошка и удалить между ними воздух. Затем компактизованный порошок спекают, т.е. подвергают отжигу под давлением для создания прочной заготовки, способной выдержать приложенную нагрузку при ориентационной вытяжке. Совершенно очевидно,

что молекулярная подвижность в приповерхностном слое порошинок играет ведущую роль в процессах компактизации и спекания. Несмотря на многочисленные исследования [8, 167, 168], механизм образования когезионных связей между частицами насцентного полимера до сих пор остается предметом дискуссии.

Таким образом, вопрос о механизме образования когезионных связей является важным, как с точки зрения фундаментальной науки, так и с позиции практического применения. Казалось бы, что в отличие от безрастворного метода, любой порошок СВМПЭ может быть успешно переработан по методу гель-технологии, поскольку при растворении частиц любой структуры макромолекулы переходят в раствор в состояние статистического клубка. Однако на практике оказалось, что не все реакторные порошки могут быть переработаны и по гель-технологии. Из ряда реакторных порошков не получается даже однородный раствор. Данный факт заставляет предполагать, что растворение каким-то образом зависит от исходной структуры насцентного полимера. Можно думать, что как в случае спекания, так и в случае растворения важную роль играет структура поверхности реакторного порошка.

В данной работе проведено сравнительное исследование структуры приповерхностных слоев насцентных порошков СВМПЭ, с целью проследить корреляцию между способностью порошка к спеканию или образованию однородного геля и молекулярной динамикой приповерхностных слоев.

Исследовался ряд насцентных порошков СВМПЭ различной молекулярной массы, синтезированных в различных условиях. Изменение молекулярной подвижности в приповерхностных слоях насцентных частиц при компактизации и спекании исследовалось на порошках, синтезированных как в лабораторных, (СВМПЭ-М, $M_w=2.8$ млн. г/моль), так и в промышленных (СВМПЭ-S, $M_w=2.5$ млн. г/моль) реакторах. Лабораторные порошки СВМПЭ-М были синтезированы в Институте физико-органической химии НАНБ (Минск, республика Беларусь), а порошки СВМПЭ-S (Stamylan) были любезно

предоставлены фирмой DSM. Молекулярная подвижность в приповерхностных слоях реакторных порошков, синтезированных с целью апробации их в геле-технологии, исследовалась на порошках СВМПЭ-Н1 ($M_w=0.9$ млн. г/моль), СВМПЭ-Н2 ($M_w=3.0$ млн. г/моль) и СВМПЭ-Н3 ($M_w=4.4$ млн. г/моль), синтезированных в Институте катализа им. Г.К. Бореского СО РАН (Новосибирск).

3.2.1. Молекулярная подвижность в приповерхностных слоях реакторных порошков СВМПЭ и ее влияние на способность частиц к коалесценции.

На рис. 56 и 57 приведены кривые свечения от лабораторного порошка СВМПЭ-М и коммерческого СВМПЭ-S. Так как для исследования в Нанолюминографе порошки необходимо было наносить на полоски алюминиевой фольги при помощи проводящего клея, и крайне затруднительно было регулировать количество прилипших порошинок, то сравнивать интенсивность свечения порошков между собой не представляется возможным. Корректно можно сравнивать лишь форму кривых свечения, соотношение интенсивности пиков в пределах одного образца и их температурное положение.

Кривые свечения от исследованных порошков в общих чертах похожи, поскольку обе содержат два хорошо разрешаемых широких пика при 120-130 К и 250-260 К.

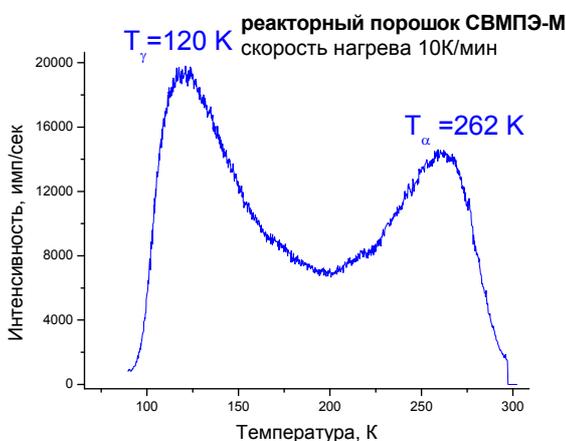


Рисунок 56. Кривая свечения ПИТЛ от реакторного порошка СВМПЭ-М.

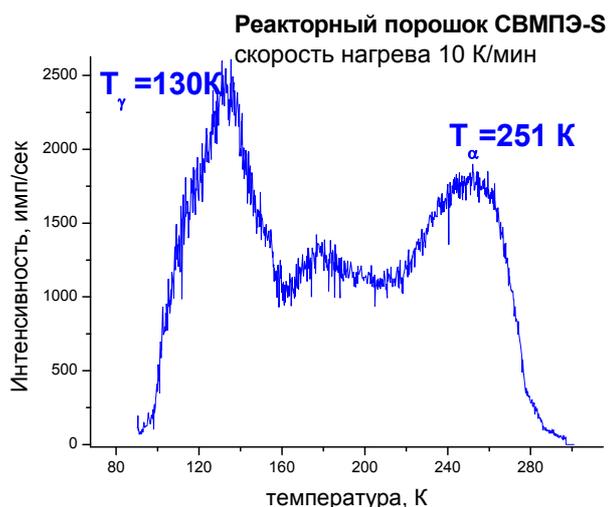


Рисунок 57. Кривая свечения ПИТЛ от реакторного порошка СВМПЭ-S.

В параграфе 3.1 был подробно рассмотрен вопрос о механизме термолюминесценции, активированной низкотемпературной плазмой газового разряда и возможных местах стабилизации зарядов. Был сделан вывод, что максимумы на кривых свечения отражают размораживание подвижности отдельных групп и сегментов молекул в неупорядоченной области. При рассмотрении результатов исследования приповерхностных слоев пленок, закристаллизованных из расплава, пришли к выводу, что низкотемпературный пик высвечивания (НТ-пик) соответствует γ -релаксационному переходу (размораживанию молекулярной подвижности нескольких метиленовых групп), а высокотемпературный пик (ВТ-пик) – размораживанию квазинезависимой сегментальной подвижности (β -переход) и размораживанию кооперативной сегментальной подвижности (переход стеклования: α -переход). По мере увеличения «степени кооперативности» движения сегментов релаксационный β -процесс переходит плавно в α -процесс стеклования.

Происхождение двух интенсивных пиков на кривых свечения порошков обусловлено, вероятно, размораживанием тех же форм молекулярной подвижности. Однако, между порошками наблюдается некоторая разница в

температурном положении VT-пиков (260 К для СВМПЭ-М и 245 К для СВМПЭ-S). К тому же кривая свечения порошка СВМПЭ-S имеет более сложный профиль, что свидетельствует о наложении нескольких релаксационных процессов, соответствующих, видимо, размораживанию сегментов молекул с разной степенью свернутости. Обращает на себя внимание также тот факт, что размораживание подвижности в области стеклования происходит при гораздо более высокой температуре, чем в пленках тех же полимеров, полученных кристаллизацией из покоящегося расплава.

Для выяснения причин различия в термолюминесценции порошков было проведено электронномикроскопическое исследование их структуры. Электронномикроскопические снимки порошков, полученные на растровом электронном микроскопе представлены на рис. 58 (СВМПЭ-М) и 59 (СВМПЭ-S), а на срезах насцентных частиц, контрастированных двуокисью рутения на рис. 60 (СВМПЭ-М) и рис.61 (СВМПЭ-S).

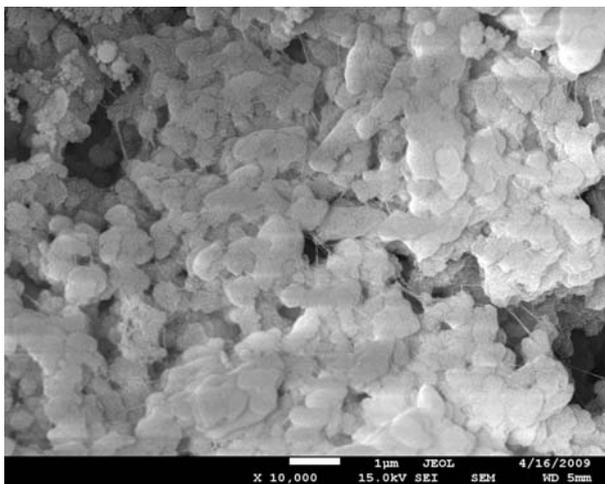


Рисунок 58. Микрофотография СЭМ поверхности порошка СВМПЭ-М.

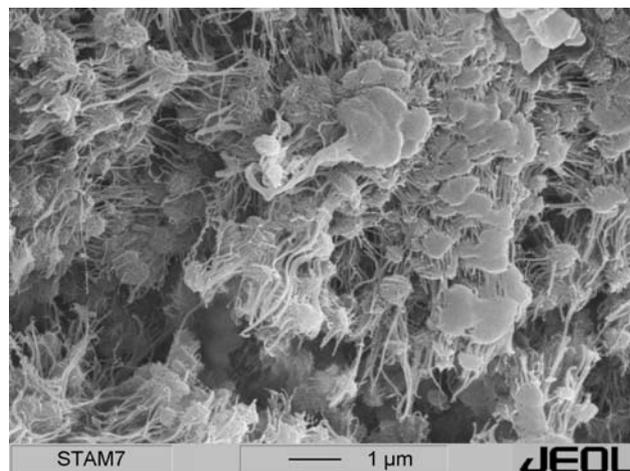


Рисунок 59. Микрофотография СЭМ поверхности порошка СВМПЭ-S.

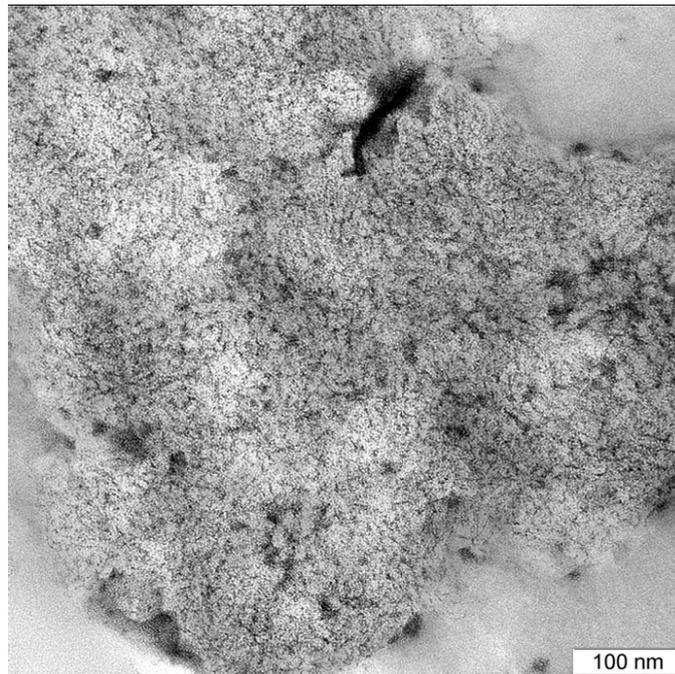


Рисунок 60. Микрофотография СЭМ среза насцентной частицы порошка СВМПЭ-М.

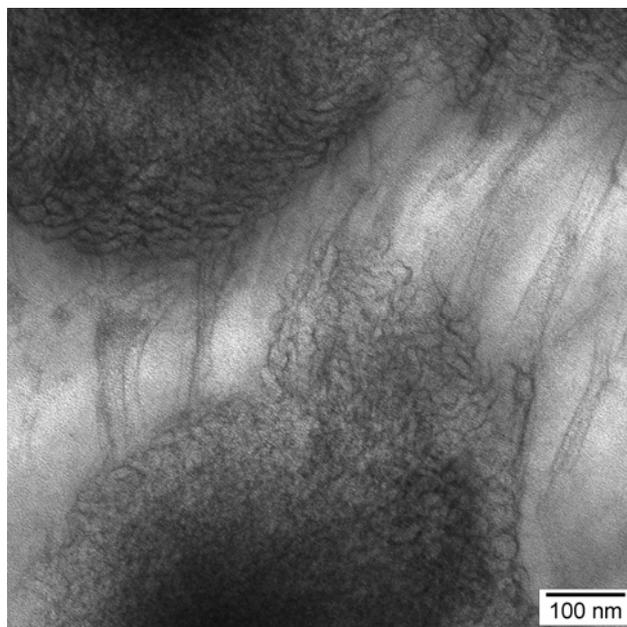


Рисунок 61. Микрофотография СЭМ среза насцентной частицы порошка СВМПЭ-S.

Структуры порошков заметно отличаются друг от друга. На растровых снимках видно, что лабораторный порошок СВМПЭ-М имеет однородную структуру, состоящую из глобул, размером менее 1 мкм, в то время как коммерческий порошок СВМПЭ-S имеет неоднородную структуру, состоящую из похожих глобул (но с большим разбросом по размерам) и фибриллярных образований. Более высокое разрешение просвечивающего микроскопа позволяет разрешить тонкую структуру глобул, которые в порошке СВМПЭ-М состоят из тонких (толщиной около 10 нм) и коротких (длиной менее 100 нм), ламелей, а в порошке СВМПЭ-S эти ламели собраны в сферические образования, из которых вытягиваются фибриллы.

Оба порошка были получены в процессе суспензионного синтеза в гептане. Структура, формирующаяся при синтезе полимера, существенно зависит от температуры и от соотношения между скоростью синтеза и скоростью кристаллизации. Порошок СВМПЭ-М синтезировался при достаточно низкой температуре (30⁰С), и кристаллизация полимера несомненно происходила одновременно с ростом цепи, прикрепленной одним концом к катализатору (так называемая кристаллизация в условиях ограниченного пространства). К сожалению, условия синтеза коммерческого порошка СВМПЭ-S в силу конфиденциальности неизвестны. Однако, появление фибрилл свидетельствует о фрагментации катализатора при синтезе под напором быстро растущей массы полимера и о пластической деформации уже образовавшихся ламеллярных структур. Это позволяет предположить, что СВМПЭ-S синтезировался при более высокой температуре и строение межламеллярных областей в этом полимере поэтому должно отличаться от строения этих областей в СВМПЭ-М. Поскольку в порошке СВМПЭ-S имеются не только ламеллярные кластеры, но и фибриллы, то внутрифибриллярные неупорядоченные области также могут быть местами стабилизации зарядов. Можно думать, что разрешаемый третий пик на кривой свечения СВМПЭ-S обусловлен опустошением ловушек в

фибриллярных тяжах, поскольку неупорядоченные межкристаллитные области могут отличаться по своему конформационному составу от межламеллярных.

Дополнительная информация о структуре реакторных порошков была получена в результате их рентгенографического исследования в больших углах. Рентгенодифракционные спектры порошков в области углов 2θ от 10 до 30 градусов приведены на рис. 62, а на рис. 63 показано разложение экспериментальной записи на составляющие рефлексы, соответствующие разным кристаллическим модификациям полиэтилена

На дифрактограммах от исследованных порошков видно, что кроме рефлексов от орторомбической ячейки присутствуют рефлексы от моноклинной фазы. Известно, что моноклинная фаза нестабильна и возникает при приложении сдвиговых усилий к орторомбическому кристаллиту [169]. Расчет содержания моноклинной фазы в исследованных порошках показывает, что в порошках СВМПЭ-М содержится больше моноклинной фазы (13%), чем

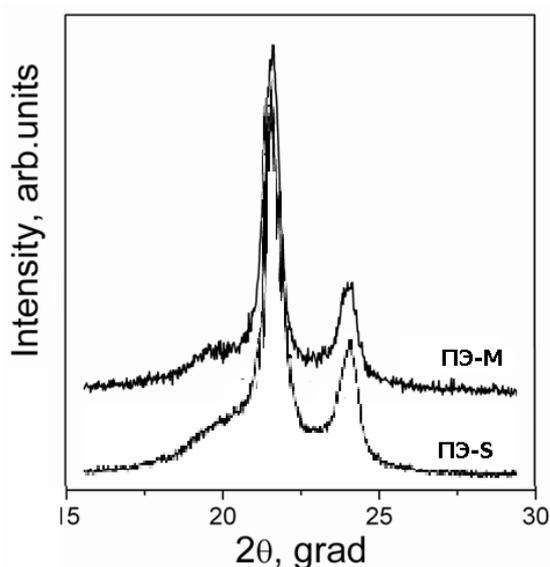


Рисунок 62. Рентгенодифракционные спектры реакторных порошков СВМПЭ-М и СВМПЭ-S.

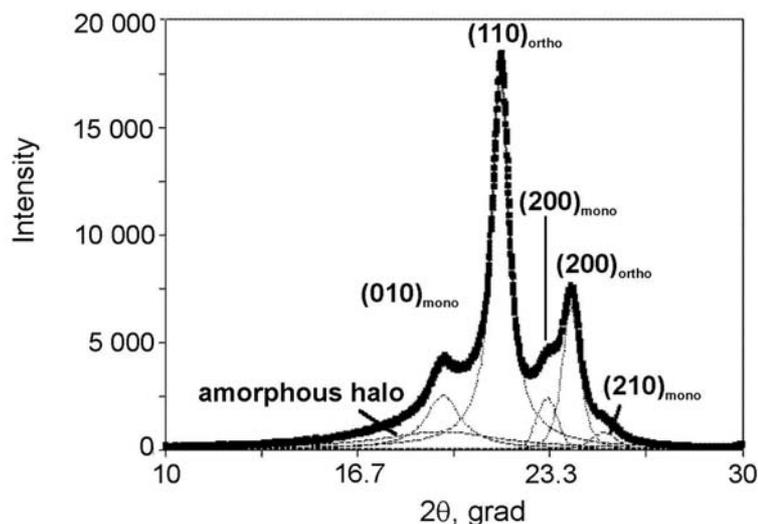


Рисунок 63. Разложение экспериментальной записи на составляющие рефлексы, соответствующие разным кристаллическим модификациям полиэтилена.

в СВМПЭ-S (9%). Поскольку моноклинная фаза может существовать при температуре не выше 90°C , можно заключить, что синтез СВМПЭ-S проводили в области температур не выше 90°C и не ниже 30°C . Перекос орторомбических кристаллитов может осуществляться лишь под действием внутренних напряжений, передаваемых к ним через распрямленные натянутые проходные молекулы. Подвижность таких молекул размораживается, как известно, лишь при температуре начала плавления ПЭ [53], т.е. они не могут рассматриваться как места стабилизации зарядов, но, наличие таких молекул в неупорядоченных областях свидетельствует о специфическом конформационном строении неупорядоченных областей в реакторных порошках. Можно думать, что большинство проходных молекул обладает меньшей степенью свернутости (отношению контурной длины молекулы к расстоянию между точками закрепления ее концов) по сравнению с проходными молекулами в пленках, закристаллизованных из расплава. Это, по-

видимому, и объясняет повышенную температуру и энергию активации стеклования в приповерхностных слоях реакторных порошков.

Разложение экспериментальной кривой.

Как мы уже говорили экспериментальные кривые свечения имеют сложный профиль, что свидетельствует о вероятном наложении нескольких элементарных релаксационных процессов. До сих пор мы, упрощая ситуацию, просто выделяли на кривой свечения два основных, хорошо разрешаемых пика, и рассматривали их полуширину, как разброс ловушек по глубине. Можно думать, что разброс ловушек по глубине ассоциируется с наличием определенных конформеров в неупорядоченных областях. Есть большой соблазн, разложить широкие НТ и ВТ пики на элементарные и приписать каждый элементарный термолюминесцентный пик, размораживанию подвижности т.н. кинетических единиц движения определенной длины, которую можно рассчитать, используя подход, предложенный В.А.Берштейном и В.М.Егоровым [53]. Так как мы не располагаем достаточным количеством данных, чтобы адекватно произвести такое разложение, предпринятая нами процедура носила достаточно волюнтаристский характер. Однако, мы все-таки провели разложение экспериментальной кривой на элементарные пики высвечивания с помощью программы PEAKFIT, используя для подгонки двойную асимметричную сигмоидную функцию, с помощью которой могла быть учтена асимметрия элементарных термолюминесцентных пиков [83]. Оптимальное результат получался при разложении экспериментальных кривых на 5 пиков, которые мы обозначали цифрами 1, 2, 3, 4 и 5, начиная с самых низких температур. На рисунке 64 и 65 приведены примеры разложения кривых свечения от порошка СВМПЭ-М и СВМПЭ-S.

Анализ профиля пиков позволяет определить энергии активации релаксационных переходов (см. параграф 3.1.7). Зная значение энергии активации, по эмпирической формуле (36), полученной В.А. Берштейном и

В.М. Егоровым для низкотемпературных релаксационных переходов, в которых еще не реализуется кооперативный характер движения молекулярных сегментов, можно определить число мономерных звеньев в кинетической единице движения, подвижность которых размораживается в соответствующих релаксационных переходах. В таблице 5 приведены температуры элементарных пиков, рассчитанные для них энергии активации термолюминесценции и длины кинетических единиц.

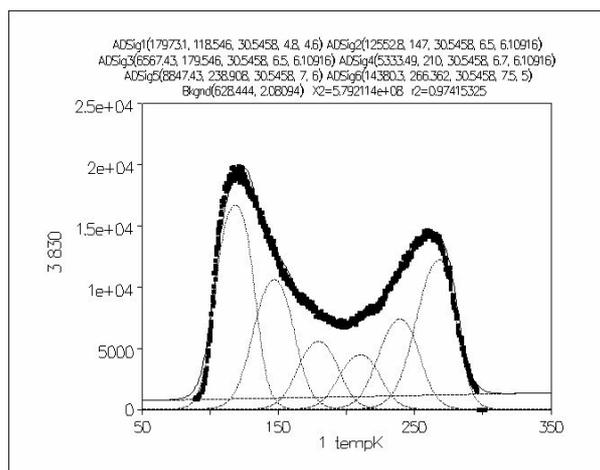


Рисунок 64. Разложение экспериментальной кривой ПИТЛ реакторного порошка СВМПЭ-М.

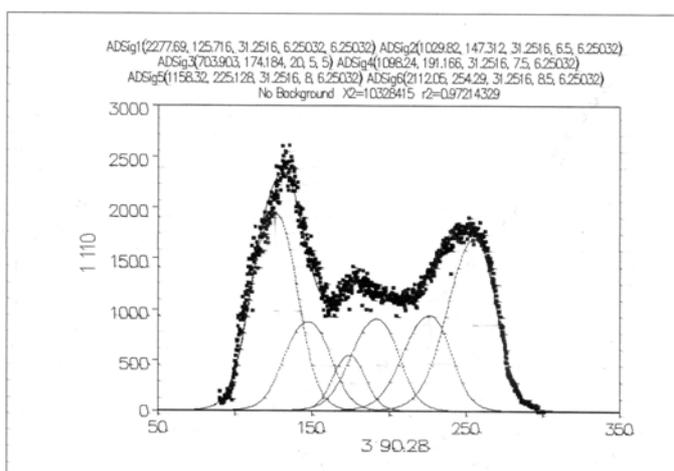


Рисунок 64. Разложение экспериментальной кривой ПИТЛ реакторного порошка СВМПЭ-S.

Таблица 5. Параметры пиков в разложении кривых свечения от реакторных порошков и размеры кинетических единиц движения.

Номера пиков в разложении	1	2	3	4	5	6
СВМПЭ-М, т-ра перехода в К	118	147	179	210	238	266
СВМПЭ-S, т-ра перехода в К	126	147	174	191	226	255
СВМПЭ-М, E, эв	0.31	0.38	0.46	0.49	0.60	0.67
СВМПЭ-S, E, эв	0.33	0.38	0.44	0.53	0.57	0.64
СВМПЭ-М, длина кинет.ед., нм	0.77	1.23	1.69	1.85	2.46	2.77
СВМПЭ-S, длина кинет.ед., нм	0.92	1.23	1.54	2.00	2.31	2.61

Для размеров кинетических единиц движения получены достаточно разумные величины, несмотря на то, что число пиков в разложении и их асимметричность задавалась достаточно произвольно, хотя и основывалось на литературных данных о количестве релаксационных процессов в этих областях [48, 55, 56], имеющих, однако, достаточный разброс. Причем подгонка разложения осуществлялась вручную. В дальнейшем мы попытаемся найти недостающие параметры для осуществления более точной процедуры разложения. Следует обратить внимание на то что для переходов 5 - 6 размеры кинетических единиц превышают размер сегмента Куна, что отражает кооперативность сегментального движения в этих температурных областях.

Как следует из приведенных данных, релаксационные переходы, обусловленные сегментальной подвижностью (квазинезависимой (номер 4)- β -переход и кооперативной (номера 5 и 6) - α -переход), происходящие на поверхности лабораторного порошка СВМПЭ-М, реализуются при более высоких температурах, чем аналогичные переходы в СВМПЭ-S порошке. Следует отметить, что размеры кинетических единиц движения самых высокотемпературных пиков разложения (при температурах перехода стеклования) являются эффективными.

Поскольку эти порошки использовались для изучения влияния их структуры на процессы компактизации и спекания, мы следили за изменением молекулярной подвижности в их приповерхностных слоях после холодного прессования (компактизации) и после отжига под давлением (спекания).

Изменения молекулярной подвижности после компактизации и спекания.

Компактизация - это формирование начальной заготовки под давлением при комнатной температуре. Целью этой стадии является приведение частиц в плотный контакт или, другими словами, увеличение точек соприкосновения и удаление лишнего воздуха. Если спекать порошок, не компактируя его предварительно при комнатной температуре, то в образце будет много «пойманного воздуха» на границах частиц, что будет препятствовать созданию прочной пленки. На основании анализа собственных и литературных данных [8, 167, 168] был выбран оптимальный режим компактизации, обеспечивающий наилучшие свойства продукта после спекания, а именно, давление 95 МПа и время 5 мин.

Стадия спекания - это отжиг под давлением при температуре ниже температуры плавления, во время которого должно происходить слияние отдельных частиц, образование когезионных связей между ними и получение прочной пленки. Температуру спекания выбирали на основании данных ДСК и работали в пределах температур ниже начала пика плавления кристаллитов (125^0 - 130^0 С). Спекание производили при том же давлении 95 МПа.

Прочность пленок, компактизованных из порошка СВМПЭ-S, очень мала; они буквально разваливаются в руках. Компактизованные пленки СВМПЭ-M, напротив, обладают заметной прочностью (5.4 ± 1.5 МПа), которая после спекания возрастает почти в 3 раза и достигает значения (29 ± 7 МПа), что, очевидно, есть следствие образование большего количества когезионных связей. Прочность пленок СВМПЭ-S после спекания несколько возрастает, но остается низкой (5.6 ± 0.7 МПа)

Анализ кривых свечения от компактизованных и спеченных пленок.

На рис. 65 и 66 представлены кривые свечения от компактизованных и спеченных образцов СВМПЭ-М и СВМПЭ-С, соответственно, полученные при выше описанных условиях эксперимента.

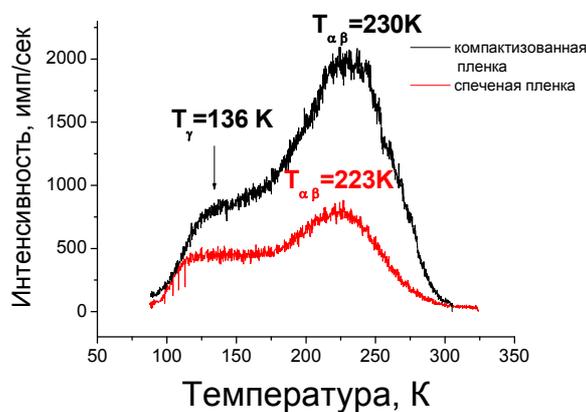


Рисунок 65. Кривые свечения от компактизованной и спеченной пленок реакторного порошка СВМПЭ-М

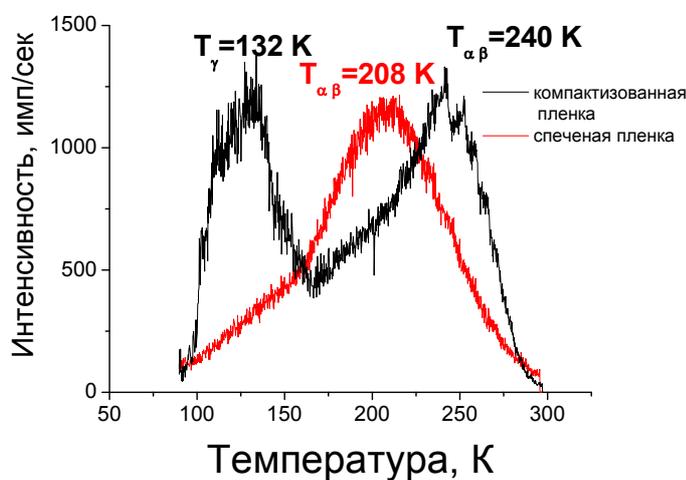


Рисунок 66. Кривые свечения от компактизованной и спеченной пленок реакторного порошка СВМПЭ-С.

Видно, что кривые свечения порошков, подвергнутых действию температурно-силовых полей, изменяются неодинаково. После компактизации порошка СВМПЭ-S исчезает пик при 178К и несколько изменяется соотношение интенсивностей γ -пика и пика стеклования, но оба они по-прежнему хорошо разрешаются. В то же время компактизация порошка СВМПЭ-M приводит к более существенному изменению вида кривой свечения: наблюдается резкое уменьшение интенсивности свечения в области γ -перехода, превращение γ -пика в плечо и смещение пика стеклования в область более низких температур (с 260К до 230К). Мы предполагаем, что эти изменения в молекулярной подвижности можно отнести за счет пластической деформации, которой подвергаются насцентные частицы при компактизации, несмотря на то, что холодное прессование производилось в условиях гидростатического сжатия. Благодаря невысокой насыпной плотности порошка СВМПЭ-M (0.15 г/см^3) и рыхлой структуре частиц, пластическая деформация в таком порошке происходит более интенсивно. При этом, вероятно, уменьшается количество внутримолекулярных дефектов, ответственных за проявление γ -перехода. Кроме того, пластическая деформация приводит, очевидно, к разгрузке напряженных проходных молекул, через которые внутренние напряжения, передавались к моноклинным кристаллитам, поскольку интенсивность моноклинных пиков на дифрактограммах падает. Разгрузка напряженных проходных молекул влечет за собой изменение степени свернутости молекул в межламеллярных областях и изменение количества и глубины межмолекулярных ловушек, ответственных за проявление α β - переходов. По-видимому уже на этом этапе можно предполагать формирование когезионных связей между частицами.

Большая насыпная плотность порошка (меньшее количество воздушных промежутков между частицами) и наличие фибриллярных элементов структуры в порошке СВМПЭ-S, менее пластичных, чем ламели, препятствует развитию

пластической деформации при холодном прессовании, что объясняет меньшие изменения в кривых свечения СВМПЭ-S по сравнению с СВМПЭ-М.

Кривые свечения от компактизованных порошков, спеченных при $T=125^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут под давлением 95 МПа, отличаются от кривых свечения компактизованных пленок. Светосумму свечения порошков мы не могли сравнивать со светосуммой свечения пленок, поскольку не было методической возможности оценить площадь порошинок, подвергавшихся воздействию ионизирующего излучения. В то же время, мы можем сравнивать свечение от компактизованных и спеченных пленок между собой, так как при исследовании в Нанолюминографе использовались пленочные образцы одинаковой площади.

Во-первых, следует отметить уменьшение светосуммы свечения СВМПЭ-М после спекания (рис.65). Если предположить, что дефекты в основном концентрировались на межчастичных границах, можно заключить, что при спекании произошло их эффективное «залечивание». В то же время, светосумма свечения от спеченного порошка СВМПЭ-S почти не изменилась и оставалась на порядок больше, чем в спеченном порошке, что свидетельствует о сохранении границ между частицами, несмотря на одновременное достаточно сильное воздействие теплового и механического поля. Однако, если профиль кривой свечения порошка СВМПЭ-М в основном сохраняется, то кривая свечения СВМПЭ-S из двугорбой превращается в одногорбую с некоторым плечом со стороны низких температур. При этом VT-пики стеклования на кривых обоих порошков смещаются в сторону низких температур по сравнению с кривыми свечения, как исходных порошков, так и компактизованных. Причем, это смещение у образца СВМПЭ-S на стадии компактизации мало (9 К), а на стадии спекания велико (32 К), в то время как у образца СВМПЭ-М наблюдается обратная картина – на стадии спекания температура VT-пика уменьшается на 32К, а на стадии спекания – на 7К. Важно отметить, что она остается примерно на 10К выше, чем у СВМПЭ-S.

Можно думать, что фибриллярные тяжи препятствуют коалесценции частиц на стадии компактизации, но при повышенной температуре их пластическая деформация становится возможной.

Существенно большая прочность спеченного СВМПЭ-М образца по сравнению с СВМПЭ-S позволяет предполагать, что сегменты молекул, размораживание подвижности которых проявляется в виде высокотемпературного пика на кривых свечения, могут быть отнесены к когезионным связям, формирующимся в процессе компактизации и спекания.

Если температурное положение $\alpha\beta$ -пиков стеклования катастрофически зависит от обработки порошка, то положение НТ-пика, отнесенного нами к γ -переходу, после воздействия тепловых и механических полей почти не меняется, оставаясь в пределах 120-130 К. Также воздействие тепловых и механических полей приводит к перераспределению интенсивности ВТ- и НТ – пиков, которое зависит от количества внутри- и межмолекулярных электронных ловушек.

Изменения в количественном соотношении внутримолекулярных и межмолекулярных электронных ловушек.

Для количественной оценки соотношения между количеством внутри- и межмолекулярных ловушек мы находили соотношение между площадями под высокотемпературной и низкотемпературной частью кривых свечения. Используя эти данные, мы находили изменения величины R после компактизации ($R_{комп}/ R_{пор}$), а после спекания только для образца ПЭ-М, так как такое разделение кривых свечения для образца ПЭ-S произвести затруднительно. Результаты этих оценок приведены в таблице 6.

Таблица 6. Соотношение площадей под максимумами термолюминесценции

Образец	Отношение площади ВТ-пика к площади НТ-пика (R)	Изменение соотношения площадей пиков после компактизации порошка ($R_{\text{комп}} / R_{\text{порошка}}$)
СВМПЭ-М порошок	0.91	3.88/0.91= 4,3
СВМПЭ-М компактизованный.	3.88	
СВМПЭ-М спеченный	3.24	
СВМПЭ-S порошок	0.85	1.07/0.85= 1,25
СВМПЭ-S компактизованный	1.07	

После компактизации различие в интенсивности релаксационных процессов на поверхности полученных пленок проявляется очень четко. После компактизации величина R резко возрастает у пленки, полученной из порошка СВМПЭ-М (т.е. уменьшается количество внутри молекулярных ловушек, по отношению к межмолекулярным ловушкам) но почти не меняется у образца, компактизованного из коммерческого порошка СВМПЭ-S, что свидетельствует о существенной перестройке поверхности СВМПЭ-М порошка уже на этапе компактизации, приводящей к созданию монолитного образца.

После спекания величина R у СВМПЭ-М пленки почти не меняется. Незначительное ее уменьшение можно отнести за счет релаксации напряжений, которая маскирует структурные перестроения, происходящие при спекании.

Разница в перераспределении количества внутри- и межмолекулярных ловушек особенно четко выявляется при расчете величины $R_{\text{комп}} / R_{\text{порошка}}$, которое в образце СВМПЭ-М более, чем в 3 раза превышает эту величину, рассчитанную для образца СВМПЭ-S (табл. 6). Увеличение числа межмолекулярных ловушек может быть свидетельством образования межчастичных когезионных связей.

Таким образом, можно заключить, что строение поверхности насцентных частиц порошка СВМПЭ-М обеспечивает их большую пригодность для

получения прочной пленки (прекурсора) для дальнейшей ориентационной вытяжки по сравнению с реакторным порошком СВМПЭ-S.

3.2.2. Влияние молекулярной подвижности в приповерхностных слоях реакторных порошков СВМПЭ на процесс гелеобразования.

Кроме исследования релаксационных свойств поверхности реакторных порошков, использующихся для реализации «сухого» способа получения сверхпрочных высокомодульных нитей и волокон из СВМПЭ и их влияния на способность получения прочной монолитной заготовки для дальнейшей ориентационной вытяжки, нами были исследованы также релаксационные свойства поверхности реакторных порошков СВМПЭ, которые были синтезированы для их использования в гель-технологическом процессе получения сверхпрочных нитей и различались по своей способности образовывать при растворении однородный прядильный раствор.

Анализ кривых свечения. На рис. 67, 68 и 69 приведены кривые свечения порошка СВМПЭ-Н1 (из которого невозможно сделать однородный прядильный раствор), СВМПЭ-Н2 (из которого получается самое прочное волокно) и СВМПЭ-Н3 (из которого получается хороший раствор, но не удается получить высокие ориентационные удлинения гель-волокна).

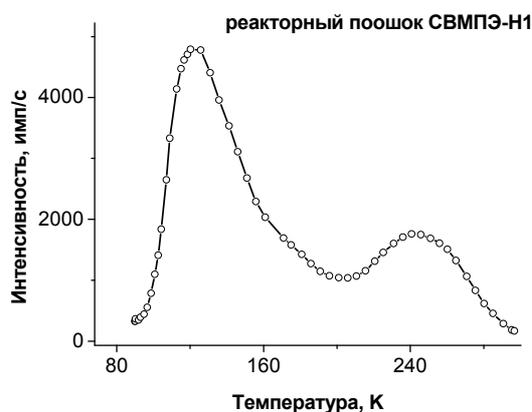


Рисунок 67. Кривая свечения от реакторного порошка СВМПЭ-Н1

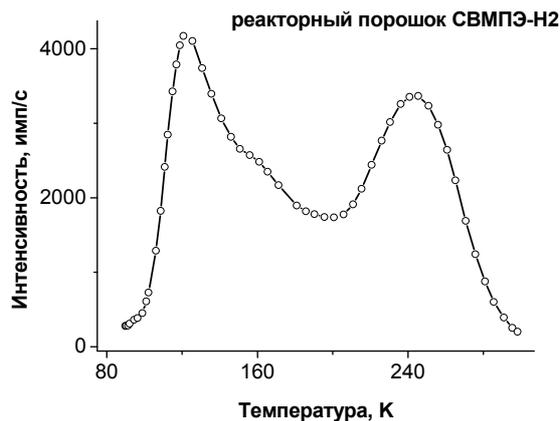


Рисунок 68. Кривая свечения от реакторного порошка СВМПЭ-Н2.

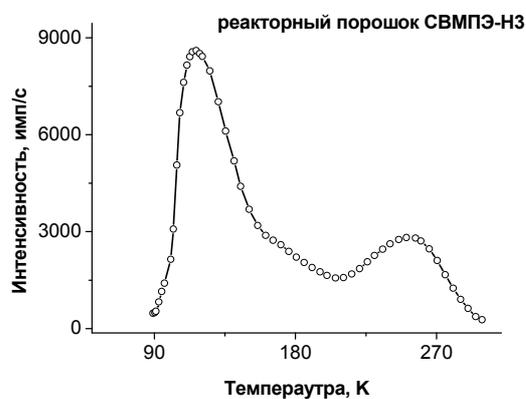


Рисунок 69. Кривая свечения от реакторного порошка СВМПЭ-Н3.

На всех кривых наблюдаются два хорошо разрешенных максимума свечения. Однако соотношение интенсивностей площадей под ними, определяемое числом электронных ловушек, разрушаемых в областях релаксационных переходов, различно. В табл. 7 приведены температурные положения пиков, наблюдаемых на кривых свечения исследованных образцов и соотношение площадей под ними. Интересно, что температурные положения разрешенных пиков совпадают у «плохого» (СВМПЭ-Н1) и у «хорошего» (СВМПЭ-Н2) порошков, однако, площадь высокотемпературного пика у

СВМПЭ-Н2 намного превышает площадь низкотемпературного пика, в то время как у СВМПЭ-Н1 наблюдается обратная картина.

Таблица 7. Температурные положения максимумов свечения.

Полимер	Температурное положение НТ-пика, К ± 2	Температурное положение ВТ-пика, К ± 2	Отношение площадей ВТ и НТ пиков
СВМПЭ-Н1	123	244	0.64
СВМПЭ-Н2	123	245	1.59
СВМПЭ-Н3	115	253	0.59

Как говорилось в предыдущем параграфе, низкотемпературные пики на кривой свечения от ПЭ в области 120-130К соответствуют размораживанию торсионных колебаний участков цепей в масштабе двух-трех мономерных единиц, локализованных вблизи дефектов в кристаллитах или в неупорядоченных областях [56]. Релаксационные переходы в области температур 150-170К относят к квазинезависимому движению сегментов молекул сравнимых по размеру с сегментом Куна (β -релаксация) [53], а переходы в области 240-270К соответствуют уже кооперативному движению таких участков (α -релаксация) [53]. Это позволяет сделать вывод, что в приповерхностных слоях насцентных частиц реакторного порошка СВМПЭ-Н2 имеется относительно больше сегментов молекул, участвующих при нагревании в квазинезависимом и в кооперативном движениях, чем в порошках СВМПЭ-Н1 и СВМПЭ-Н3, что, по-видимому, способствует более равномерному растворению полимера.

Разложение экспериментальных кривых.

Для кривых свечения от данных порошков также была проведена процедура деконволюции. Результаты разложения представлены на рисунке 70. Из анализа профилей элементарных максимумов на кривой свечения были найдены энергии активации соответствующих релаксационных переходов E . Температуры «элементарных» пиков в разложении и рассчитанные для них энергии активации, а также размеры кинетических единиц движения, подвижность которых размораживается в этих переходах, приведены в табл. 8.

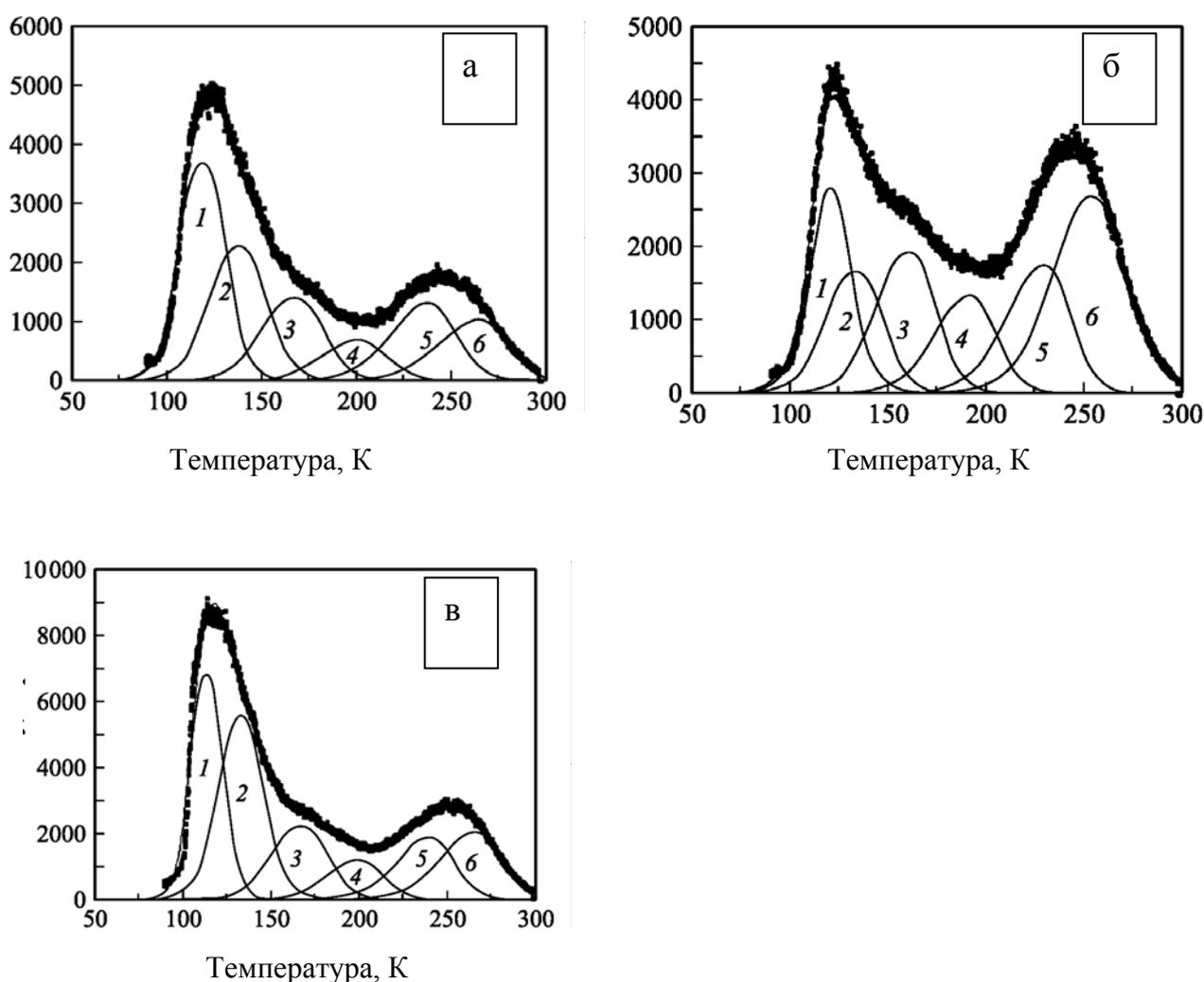


Рисунок 70. Разложение экспериментальных кривых ПИТЛ от реакторных порошков: СВМПЭ-Н1 (а), СВМПЭ-Н2 (б), СВМПЭ-Н3 (в).

Таблица 8. Параметры элементарных пиков термолюминесценции для реакторных порошков.

Образцы Реакторных порошков СВМПЭ	Номера пиков в разложении эксперимент. кривых свечения	T, К	E, эВ	N, Число мономер. Звеньев	Длина кинетической единицы движения, нм
СВМПЭ-Н1	1	114	0.30	5	0.77
	2	133	0.34	6	0.92
	3	166	0.42	9	1.38
	4	198	0.50	12	1.85
	5	238	0.60	16	2.46
	6	264	0.66	18	2.77
СВМПЭ-Н2	1	121	0.31	5	0.77
	2	133	0.34	6	0.92
	3	159	0.41	9	1.38
	4	190	0.48	11	1.69
	5	228	0.58	15	2.31
	6	253	0.64	17	2.61
СВМПЭ-Н3	1	119	0.31	5	0.77
	2	138	0.35	7	1.08
	3	166	0.42	9	1.38
	4	199	0.50	12	1.85
	5	236	0.60	16	2.46
	6	262	0.66	18	2.77

Следует отметить, что для двух последних переходов (4 и 5), относящихся к процессу стеклования, приведенные размеры кинетических единиц движения являются «кажущимся», то есть не представляют собой реальный размер кинетической единицы, поскольку вышеприведенная формула была выведена для квазинезависимой сегментальной подвижности, а не кооперативной.

Особенности релаксационного перехода стеклования и его связь со способностью к гелеобразованию.

Следует отметить, что разложение экспериментальных пиков на составляющие позволило выявить различие в процессах стеклования, протекающих в исследуемых порошках. Так температуры обоих пиков в температурной области α -переходов (переходов в области стеклования) оказались самыми низкими у «хорошего» порошка СВМПЭ-Н2 по сравнению с температурами α -переходов в СВМПЭ-Н1 и СВМПЭ-Н3 (см. табл. 8).

Смещение этих пиков в сторону больших температур, обусловленное большим активационным барьером, у этих порошков может быть свидетельством существования в них напряжений. Таким образом, если для спекания реакторных порошков, используемых для безрастворного способа получения высокопрочных волокон, существование напряженного поверхностного слоя не является помехой, то в случае реакторных порошков внутренние напряжения не позволяют получить однородный раствор, пригодный для прядения геля.

3.2.3. Заключение.

Исследование приповерхностных слоев реакторных порошков сверхвысокомолекулярных полиэтиленов с помощью метода термолюминесценции выявило различие между молекулярной подвижностью в приповерхностных слоях насцентных и перекристаллизованных СВМПЭ. Обнаружено, что активационный барьер сегментальной подвижности в реакторных порошках СВМПЭ (0,6-0,7 эВ) превышает активационный барьер той же формы движения (0,5 эВ) в пленках СВМПЭ, закристаллизованных из расплава (см. гл. 3.1). Большая величина активационного барьера перехода стеклования обусловлена, по-видимому, спецификой кристаллизации полимера в процессе синтеза, происходящей в условиях ограниченного объема и приводящей к преимущественному формированию проходных молекул с малой

степенью свернутости. Найдено, что анализ характеристик релаксационных переходов в приповерхностных нанослоях реакторных порошков позволяет судить о пригодности данного порошка к спеканию или растворению, т.е. использованию его в растворном или безрастворном методе получения высокопрочных волокон. Оказалось, что эффективное образование когезионных связей между насцентными частицами реакторного порошка при спекании происходит у порошков с более высокой температурой стеклования (240-266 К) и, соответственно, энергией активации кооперативного сегментального движения (0.6-0.67 эв), в то время как наилучшие прядильные растворы для гель-процесса получаются, напротив, из порошков с меньшей температурой стеклования (228-253 К) и меньшей энергией активации (0.58-0.63эв). В то же время, в реакторных порошках, оптимальных, как для растворной гель-технологии, так и для спекания количество сегментов молекул, участвующих при нагревании в кооперативном сегментальном движении, превалирует над количеством молекулярных групп, подвижность которых размораживается в γ -релаксационном переходе. Что касается надмолекулярной структуры реакторных порошков, то наличие фибриллярных элементов структуры, присутствующих в СВМПЭ-Н (1,2,3) не является параметром, определяющим их пригодность для использования в гель-технологии. В то же время, для процесса спекания присутствие фибрилл в реакторном порошке нежелательно в силу их большей жесткости по сравнению с ламеллярными элементами структуры.

3.3. Результаты сравнительного исследования молекулярной подвижности в приповерхностных слоях и объеме образцов.

3.3.1. Пленки, полученные кристаллизацией из расплава.

Для выявления особенностей молекулярной подвижности в приповерхностных слоях по сравнению с объемом нами были проведены сравнительные исследования наших образцов с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа.

С помощью метода ДСК исследовались следующие образцы пленок, приготовленных кристаллизацией из расплава - ПЭ-Із, ПЭ-Ік, СВМПЭ- S_3 , СВМПЭ- S_k . Экспериментально полученные кривые ДСК приведены на рисунке 71. Согласно данным ДСК для всех образцов различаются два релаксационных перехода – это так называемый β – переход и переход стеклования. Температурное положение β – перехода определяется по моменту отклонения кривой ДСК от базовой линии. На приведенном рисунке это положение соответствует точке перегиба. Механизм акта β – перехода в гибкоцепных полимерах, согласно модели, предложенной в [162], состоит в поворотном движении звеньев участка цепи, близкого по величине к сегменту Куна, с преодолением межмолекулярных барьеров и при участии однобарьерного *транс-гош* перехода. Температурное положение данного перехода практически не зависит от молекулярной массы и условий кристаллизации и составляет для всех образцов примерно 150 ± 2 К. Положение перехода стеклования (α -релаксация) определяется из метода ДСК по середине положения «ступеньки» на экспериментальной кривой. Температурное положение данного перехода также практически неизменно и составляет для всех образцов 255 ± 5 К.

Как было указано в главе 3.1, эти два перехода на кривых термолюминесценции перекрываются, что проявляется в возникновении

сложного высокотемпературного пика на кривой свечения. Причем, учитывая что методы ДСК и ПИТЛ имеют одну эффективную частоту 1 Гц [50, 53], то есть регистрируют молекулярные движения одного типа, это указывает что переход стеклования в приповерхностных слоях лежит при более низких температурах. Наблюдаемый факт вероятней всего обусловлен меньшим межмолекулярным взаимодействием в приповерхностных слоях по сравнению с объемом. Количественно различие в межмолекулярных взаимодействиях в приповерхностных слоях и в объеме образцов может быть оценено из определения энергии активации релаксационных процессов. Известно, что для объема ПЭ энергия активации процесса стеклования изменяется от 0.8 эВ [56] до 1.3 эВ [53, 55] в зависимости от условий кристаллизации. Однако все эти значения почти в два раза выше, чем определенные нами из анализа кривых свечения (см. главу 3.1), что указывает на значительное разуплотнение приповерхностных слоев в пленках полиэтилена, приготовленных кристаллизацией из расплава.

К аналогичным выводам мы приходим на основании анализа данных, полученных при использовании метода ДМА. Эксперименты по определению температурной зависимости тангенса угла механических потерь были проведены для образцов ПЭ-Из, ПЭ-Ik, ПЭ-Из, ПЭ-Ik, СВМПЭ-Sз, СВМПЭ-Sк. Поскольку, как уже было сказано выше, эффективная частота для методов ДСК и ПИТЛ составляет 1 Гц, механические испытания проводили именно на этой частоте. Данный метод показал высокую чувствительность к обнаружению β – перехода, однако переход стеклования (α -релаксация) оказался разрешенным только для двух образцов – ПЭ-Из и СВМПЭ-Sз. Температурные положения наблюдаемых переходов, определенные из методов ДСК и ДМА, совпадали (см. табл. 9).

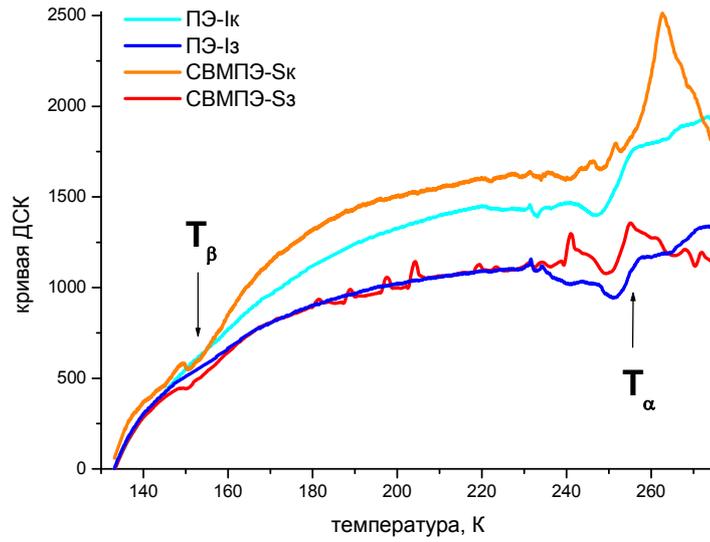


Рисунок 71. Кривые ДСК для образцов ПЭ полученных кристаллизацией из расплава.

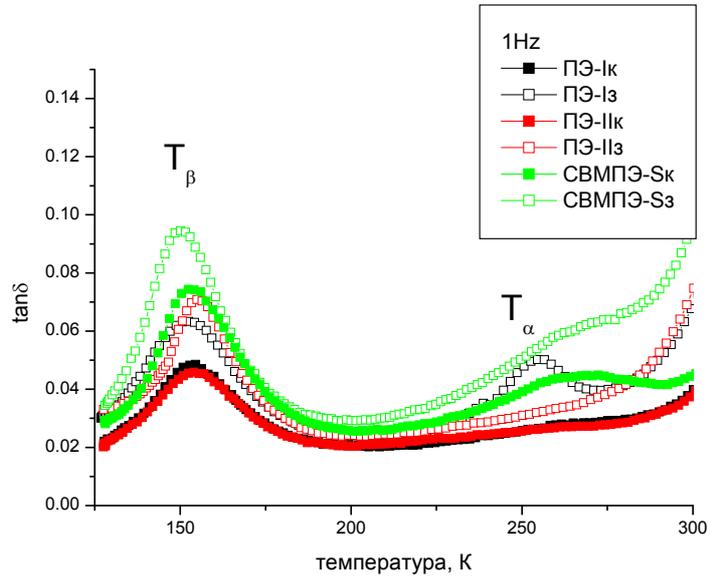


Рисунок 72. Экспериментальные кривые ДМА пленок ПЭ, полученных кристаллизацией из расплава

Таблица 9. Температурное положение перехода стеклования по данным различных методов.

Образец	ПИТЛ	ДМА	ДСК
	T_{α} , К	T_{α} , К	T_{α} , К
ПЭ-Із	205	245	255
ПЭ-Ік	220	Не разрешается	255
ПЭ-Із	205		-
ПЭ-Ік	205		-
СВМПЭ- S_3	210		255
СВМПЭ- S_k	210	260	260

3.3.2. Реакторный порошок СВМПЭ

Для выявления разницы молекулярной подвижности в нанослоях реакторных порошков и в их объеме, мы проводили сравнение кривых свечения, полученных от одного и того же реакторного порошка СВМПЭ-М, при его возбуждении плазмой тлеющего разряда (ПИТЛ) и глубоко проникающего гамма – излучения (радиотермолюминесценция-РТЛ)

В первом случае анализируются релаксационные переходы лишь в приповерхностном слое частицы порошка толщиной в несколько нм, а во втором - детектируются релаксационные переходы, происходящие во всем объеме частиц реакторного объема*. Кривая свечения была записана также при скорости 10 К/мин, как и кривые ПИТЛ (рис. 73). Сравнение кривых свечения, полученных при использовании различного ионизирующего излучения (низкотемпературной плазмы и проникающего гамма – излучения), указывает на существенную разницу в температурном положении перехода стеклования. Если в приповерхностных слоях порошка размораживание кооперативной

* Кривая свечения с использованием проникающего излучения по нашей просьбе любезно записана сотрудником ИСПМ им. Н. С. Ениколопова В. А. Ауловым.

сегментальной подвижности происходило при 260 К (см. главу 3.2), то в объеме, согласно данным РТЛ, при температуре примерно 170 К. Поскольку, как было показано выше, смещение перехода стеклования обусловлено наличием напряжений на проходных молекулах, приводящим к образованию моноклинной фазы, то наблюдаемая разница дает основание сделать вывод, что моноклинная фаза сосредоточена преимущественно именно в приповерхностных слоях. Наличие напряжений в приповерхностных слоях может являться следствием специфической структуры, образующейся при синтезе в условиях ограниченного пространства. Особо следует отметить, что синтез данного порошка СВМПЭ-М являлся суспензионным и происходил при низкой температуре (30°C) на нанесенных титан-магниевого катализаторах. Влияние условий синтеза на структуру реакторного порошка является, как было показано в главе 1, в настоящее время еще малоизученной областью, поэтому сделанные выводы относительно корреляции молекулярной подвижности с содержанием моноклинной фазы являются предварительными и нуждаются в дополнительных исследованиях.

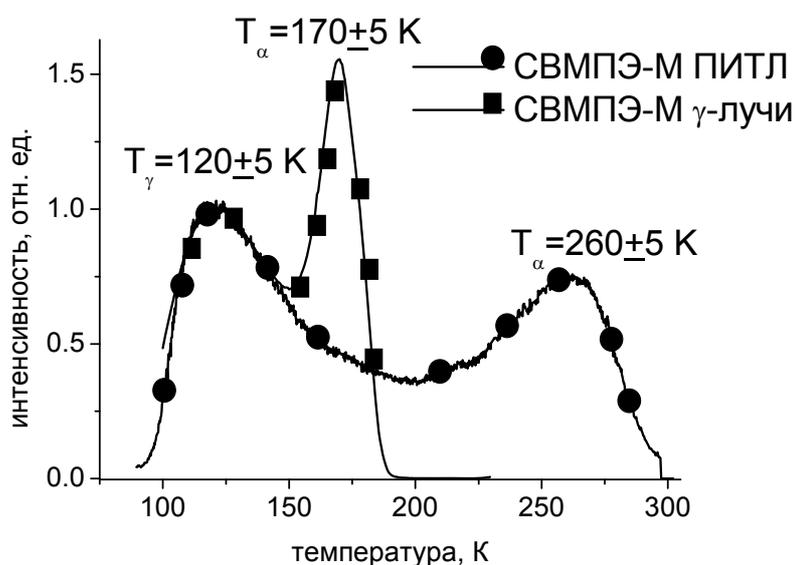


Рисунок 73. Кривые свечения для образца реакторного порошка СВМПЭ-М, записанные при использовании γ -излучения и низкотемпературной плазмы.

3.3.3. Заключение.

Наблюдаемое различие в пленках, полученных кристаллизацией из расплава и реакторных порошках СВМПЭ позволяет заключить, что соотношение молекулярной подвижности в объеме и в приповерхностных слоях твердого полимера зависит от условий кристаллизации. Молекулярная подвижность в приповерхностных слоях ПЭ, закристаллизованного из невозмущенного расплава выше, чем в объеме, а подвижность в приповерхностных слоях ПЭ, кристаллизация которого происходила в условиях ограниченного пространства ниже, чем в объеме.

Основные результаты работы.

1. Впервые проведено систематическое исследование молекулярной подвижности в приповерхностных слоях полиэтилена с использованием метода плазмоиндуцированной термолюминесценции (ПИТЛ). Раскрыты основные возможности метода. При проведении комплексного исследования с привлечением результатов других методов определены особенности молекулярной подвижности в приповерхностных слоях по сравнению с объемом.
2. Показано, что молекулярная подвижность в приповерхностных слоях полимеров в первую очередь определяется надмолекулярной структурой и расположением морфологических элементов на поверхности.
3. Найдено, что температура стеклования объема полиэтилена, закристаллизованного из расплава, выше, чем температура стеклования его приповерхностного слоя.
4. Впервые обнаружено, что при специфических условиях кристаллизации во время синтеза при низких температурах квазинезависимая и кооперативная сегментальная подвижность в приповерхностных нанослоях реакторных порошков СВМПЭ ниже, чем в объеме частиц.
5. Показано, что низкая молекулярная подвижность в приповерхностных слоях насцентных частиц обусловлена специфическим строением неупорядоченных областей, в которых присутствуют напряженные проходные молекулы.
6. Продемонстрирована возможность оценки пригодности реакторных порошков СВМПЭ к использованию в разных технологических процессах методом плазмоиндуцированной термолюминесценции.

Список литературы

1. A. Keller. A note on single crystals in polymers: evidence for a folded chain configuration. *Phil Mag.*, 1957, v. **2**, p. 1171-1175.
2. Л. Манделькерн. Кристаллизация полимеров. - М.-Л.: Химия, 1966, 336 с.
3. A. Peterlin. Chain Folding and Free Energy Density in Polymer Crystals. *J. Appl. Phys.*, 1960, v. **31**, p. 1934 – 1939.
4. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. – Л.: Химия, 1968, 552 с.
5. A. Keller. Organization of macromolecules in the solid state: A personal approach. *J. Pol. Sci., Pol. Symp*, 1975, v. **51**, p. 7-44.
6. T. Davidson, B. Wunderlich. Extended chain crystals. II. Crystallization of polyethylene under elevated pressure. *J. Pol. Sci. Part A-2: Polymer Physics*, 1969, v. **7**, p. 2051 –2059.
7. Андрианова Г. П. Физико-химия полиолефинов. - М.: Химия, 1974, 234 с.
8. Fine structure of UHMWPE reactor powder and its change in mechanical and thermal fields. L.P. Myasnikova, Yu.M. Voiko, V.M. Egorov et al. //Reactor Powder Morphology edit. L.P. Myansikova и P. Lemstra, N. Y.: Nova Science Publishers, 2010, – chapter 5.
9. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. – Л.: Химия, 1977, 240 с.
10. Строение неупорядоченных областей в ламелях линейного полиэтилена. Егоров Е. А., Жиженов В. В., Марихин В. А. и др. *ВМС*, сер. А, 1983, т. **25**, с. 693-701.
11. Особенности молекулярного движения в ламелярном полиэтилене в температурной области 100-400 К. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. *ВМС*, сер. А, 1985, т. **27**, с. 771-779.

12. H. D. Keith, F. J. Padden. A phenomenological theory of spherulitic crystallization. *J. Appl. Phys.*, 1963, v. **34**, p. 2409 – 2421.
13. Lin L., Argon A. S. Review. Structure and plastic deformation of polyethylene., *J. Matter. Sci.*, 1994, v. **29**, p.294-323.
14. Peterlin A., Meinel I., Fumic nitric acid treatment of polyethylene. I. Morphology of single crystals. *J. Polym. Sci., Part B*, 1965, v. **3**, p. 1059-1064.
15. Б. Вундерлих. Физика макромолекул. Т. 1. – М.: Мир, 1976, 624 с.
16. A. Keller, *Polymer Crystals. Reports on Progr. In Phys.*, 1968, v.**31**, p. 623 - 705.
17. Keller A., Machin M. J. Oriented crystallization in polymers. *J. Macromol. Sci.*, 1967, **B1**, p. 41 – 91.
18. Мясникова Л. П., Егоров В. М., Иванькова Е. М., Марихин В. А., Радованова Е. И., Кулик В. Б., Яговкина М. А., Лебедев Д. В., Seidewitz V., Goerlitz S., Michler G.H., Nöchel U., Balta-Calleja F.J. Особенности аморфно-кристаллической структуры реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена. ВМС. Принято в печать.
19. Введение в физику поверхности. К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин и др. - М.: Наука, 2006, 490 с.
20. Grazing Incidence X-ray Diffraction Study on Surface Crystal Structure of Polyethylene Thin Films. H. Yakabe, K. Tanaka, T. Nagamura et al. *Polymer Bulletin*, 2005, v. **53**, p. 213-222.
21. Горюнов Ю. В., Перцов Н. В., Сумм Б. Д. Эффект Ребиндера. - М.: Наука, 1966, 128 с.
22. А. Л. Волынский. Эффект Ребиндера в полимерах. *Природа*, 2006, № 11, с. 11 - 18.
23. Особенности структурообразования в тонких полимерных пленках. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, П. М. Титова, В. А. Каргин. ВМС, сер. А, 1968. т. **10**, с. 786 - 789.

24. Ю. М. Бойко. Эволюция модуля упругости на границах раздела аморфных застеклованных полимеров. ВМС, сер. А, 2009, т. **51**, с. 1661-1670.
25. Surface electroluminescence phenomena correlated with trapping parameters of insulating polymers. Guan-Jun Zhang, Kai Yang, Ming Dong et al. Appl. Surf. Sci., 2007, v. 254, p. 1450-1455.
26. Slutsker, V. I. Gilyarov, Yu. I. Polikarpov. Effect of Mechanical Loading on the Kinetics of Electrical Breakdown in Polymers. Technical Physics, 2008, v. **53**, p. 1447-1450.
27. Basset D. C. Principles of Polymer Morphology. - Cambridge University Press, 1981, p. 251.
28. В. Ф. Киселев, С. Н. Козлов, А. В. Зотеев. Основы физики поверхности твердого тела. - М.: изд-во Московского университета, 1999, 284 с.
29. Л. Фелдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок. - М.: Мир, 1989, 344 с.
30. M. K. Barbarez, D. K. Das Gupta, D. Hayward. On the mechanisms of characteristic electron energy loss spectra of polymers. J. Phys. D.: Appl. Phys., 1977, v. **10**, p. 1789-1800.
31. W. P. McKenna, G. Apai. Organic polymer surface analysis by high-resolution electron energy loss spectroscopy: dipole versus nondipole character and resolution enhancement. J. Phys. Chem., 1992, v. **96**, p 5902-5907.
32. Study on the surface chemical properties of UV excimer laser irradiated polyamide by XPS, ToF-SIMS and CFM Joanne Yip. Chan Kwong, Sin Kwan Moon, Lau Kai Shui. Appl. Surface Sci., 2003, v. **205**, p. 151-159.
33. Чалых А.Е., Степаненко В.Ю., Герасимов В.К. Кинетика конформационных перестроек в поверхностных слоях полимеров. Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 1999, № 2, СРО9.

34. Ono Masaki, Morikawa Eizi. Ultraviolet photoelectron spectroscopy study of synchrotron radiation-degraded polyethylene ultrathin films. *J. Phys. Chem. B.*, 2004, v. **108**, p. 1894-1897.
35. М. Праттон. Введение в физику поверхности. - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000, 256 с.
36. Пейтнер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. - М.: Мир, 1986, 580 с.
37. Д. Брандон, У. Каплан. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. - М.: Техносфера, 2004, 384 с.
38. <http://www.jeolusa.com/PRODUCTS/ElectronOptics/TransmissionElectronMicroscopesTEM/tabid/202/Default.aspx>
39. D. C. Bassett. Electron microscopy and spherulitic organization in polymers. *Solid state and Material Science*, 1984, v. **12**, p. 97-163.
40. В. Г. Лифшиц. Современные приложения сканирующей туннельной микроскопии для анализа и модификации поверхности. *Соросовский образовательный журнал*, 2001, т. **7**, с. 110-116.
41. C. R. Blanchard. Atomic Force Microscopy. *The chemical educator*, 1996, v. **1**, p. 1-8.
42. В. А. Вонсяцкий, Е. П. Мамуня, Ю. С. Липатов. О термолюминесценции в поверхностных слоях полимеров, подвергнутых действию безэлектродного высокочастотного разряда. *ВМС. сер. А.*, 1971, т. **13**, с. 2164- 2165.
43. А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики. - Долгопрудный : Изд. дом «Интеллект», 2010, 304 с.
44. Ю. К. Годовский. Теплофизика полимеров. - М.: Химия, 1982, 280 с.
45. А. А. Тагер. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978, 544с.

46. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын. Релаксационная теория стеклования. Решение основного уравнения и его исследование. ЖТФ, 1956, т. **26**, с. 2204-2222.
47. A. I. Slutsker, Yu. I. Polykarpov, K. V. Vasil'eva. On the Determination of the Energy of Activation of Relaxation Transitions in Polymers by Differential Scanning Calorimetry. Technical Physics, 2002, v. **47**, p. 880-885.
48. И. В. Кулешов, В. Г. Никольский. Радиотермолюминесценция полимеров. - М.: Химия, 1991, 123 с.
49. V. A. Bershtein, V. M. Egorov, Yu. A. Emelyanov, V. A. Stepanov. The nature of β -relaxation in polymers. Polymer Bull, 1983, v. **9**, p. 98-105.
50. Г.М. Бартнев, А.Г. Бартенева. Релаксационные свойства полимеров. Москва, 1992, 384 с.
51. Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. - М.: Мир, 1974, 178 с.
52. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера. - М.: Мир, 1968. 380 с.
53. В. А. Берштейн, В. М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. - Л.: Химия, 1990, 256 с.
54. Термодинамические характеристики ламелей и их поверхности в блочном полиэтилене по данным дифференциальной сканирующей калориметрии. В. А. Марихин, В. А. Берштейн, В. М. Егоров, Л. П. Мясникова. ВМС, сер. А, 1986, т. **28**, с. 1983-1989.
55. Г. М. Бартнев, Р. М. Алигулиев, Д. М. Хитеева. Релаксационные переходы в полиэтилене. ВМС, сер. А, 1981, т. **23**, с. 2003-2011.
56. Релаксационные переходы и структура полиэтилена. Л. А. Осинцева, Л. Ю. Златкевич, М. Б. Константинопольская и др. ВМС, сер. А, 1974, т. **16**, с. 340-348.

57. R. J. Fleming. Thermally stimulated luminescence and conductivity – additional tools for thermal analysis of polymers. *J. Therm. Anal.*, 1990, v. **36**, p. 331-359.
58. А. Вудворт, Дж. Соьер. Явления механической релаксации. //Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. - М.: Мир, 1968, 476с. – с. 329 – 413.
59. Jon S. Kauffman, C. Dybowski. Determination of Transition Temperatures and Crystalline Content of Linear, High-molecular-weight Polyethylene by Proton NMR Spectroscopy. *J. Pol. Science: Part B: Pol. Physics*, 1989, v. **27**, p. 2203-2209.
60. Ю. М. Бойко, А. Я. Гольдман. Вязкоупругие свойства ориентационно закристаллизованного полиэтилена и их влияние на предельные механические характеристики. *Мех. Комп. Материалов*, 1990, №1, с. 24 – 31.
61. R. F. Boyer. The Relation of Transition Temperatures to Chemical Structure in High Polymers. *Rubber Chem. and Technol.*, 1963, v. **36**, p. 1303 - 1421.
62. Relaxations in crystalline, paracrystalline, and glassy phases in polymers. Yasaku Wada, Kenji Tsuge, Kunio Arisawa et al. *J. Polymer Sci., Part C: Polym. Symp.*, 1967, v. **15**, p. 101-108.
63. K. M. Sinnott. Dynamic mechanical properties of polyethylene single crystals. *J. Pol. Sci., Part B: Polymer Letters*, 1965, v. **3**, p. 945 - 949.
64. V. A. Bershtein, V. A. Ryzhov. Librational motion in macromolecules and low-temperature δ -relaxation. *Pol. Sci. U.S.S.R.*, 1989, v. **31**, p. 489 – 496.
65. T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara. Depth Dependence of the Surface Glass Transition Temperature of a Poly(styrene-block-methyl methacrylate) Diblock Copolymer Film on the Basis of Temperature-Dependent X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Macromolecules*, 1995, v. **28**, p. 3482 - 3484.
66. A.M. Mayes. Glass Transition of Amorphous Polymer Surfaces. *Macromolecules*, 1994, v. **27**, p. 3114 – 3115.

67. R.P. Wool and X.S. Sun. *Bio-based Polymers and Composites*. - Burlington. Elsevier, 2005, p. 149.
68. H.-G. Peng, Y. P. Kong, A. F. Yee. *Relaxation Kinetics of Nanostructures on Polymer Surface: Effect of Stress, Chain Mobility, and Spatial Confinement*. *Macromolecules*, 2010, v. **43**, p. 409 – 417.
69. *Polymer Chain Relaxation: Surface Outpaces Bulk*. W. E Wallace, D. A. Fischer, K. Efimenko et al. *Macromolecules*, 2001, v. **34**, p. 5081- 5082.
70. *On the glass transition in ultrathin polymer films of different molecular architecture*. Oswald Prucker, Stefan Christian, Harald Bock et al. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1998, v. 199, p. 1435 – 1444.
71. Petersen K., Johannsmann D. *Proceedings of the fourth international discussion meeting on relaxations in complex systems*. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, v. **307 – 310**, p. 532 – 537.
72. Yu. M. Boiko. *New Simple Method of Measuring the Surface Glass Transition Temperature of Polymers*. *J. Pol. Sci. Part B: Pol. Physics*, 2010, v. **48**, p. 2012-2021.
73. Kei-ichi Akabori, Keiji Tanaka, Tisato Kajiyama. *Anomalous Surface Relaxation Process in Polystyrene Ultrathin Films*. *Macromolecules*, 2003, v. **36**, p. 4937 – 4943.
74. *Surface relaxations in polymers*. Y. Liu, T. P. Russell, M. G. Samant et al. *Macromolecules*, 1997, v. **30**, p. 7768-7771.
75. Г. М. Бартнев, Д. С. Сандитов. *Релаксационные процессы в стеклообразных системах*. – Новосибирск : Наука, 1986, 259 с.
76. J.A Torres, P. F. Nealey, J. J. de Pablo. *Molecular Simulation of Ultrathin Polymeric Films near the Glass Transition*. *Phys. Rev. Letters*, 2000, v. **85**, p. 3221 – 3224.

77. S. W. S. Mckeever. Thermoluminescence of Solids. - Cambridge university press, 1988, p. 377.
78. Claudio Furetta. Hand book of thermoluminescence. - World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003, p. 480.
79. Vasilis Pagonis, George Kitis, Claudio Furetta. Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence. - Springer Science+Business Media, Inc., 2006, p. 208.
80. Pearlman D., Nail N. R., Urbach F. Stimulation of Some Zinc Sulfide Phosphors. //Preparation and Characteristics of Solid Luminescence Materials - N. Y.: John Wiley & Sons, 1948, 459 p. - p. 358 - 371.
81. В. В. Антонов-Романовский. О рекомбинационной фосфоресценции. Изв. АН СССР, сер. физ., 1966, т. 10, с. 477 - 487.
82. Ч. Б. Лущик. К теории термического высвечивания. ДАН СССР, 1955, т. 101, с. 641-644.
83. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. - М.: Высшая школа, 1971, 336 с.
84. J. Randall, M. Wilkins. Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions. Proc. Roy. Soc. A, 1945, v. 184, p. 365 - 389.
85. Garlick, G. F. J. and Gibson, A. F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. Proc. Phys. Soc., 1948., v. 60, p. 574-590.
86. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен. О природе радиолюминесценции органических соединений. Изв. АН СССР, серия. хим., 1948, № 5, с. 955.
87. В. Г. Никольский, В. А. Точин, Н. Я. Бубен. Стабилизация электронов при низкотемпературном радиолизе органических веществ. ФТТ, 1963, т. 5, с. 2248-2256.
88. I. Boustead, A. Charlesby. Thermoluminescence in polyethylene. I. Electron traps. Proc. Roy. Soc. Lond. A., 1970, v. 316. p. 291-302.

89. R. H. Partridge. Electron traps in Polyethylene. *J. Pol. Sci.: part A*, 1965, v. **3**, p. 2817-2825.
90. A. Charlesby, R. H. Partridge. The identification of luminescence centres in polyethylene and other polymers. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, 1965, v. **283**, p. 312 – 328.
91. Перекупка А. Г., Аулов В. А. Зависимость спектрального состава радиотермолюминесценции от дозы облучения. *ВМС, сер. Б*, 1980, т. **22**, с. 578-582.
92. Схоллоу А. Радиационная химия органических соединений. - М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1963, 297 с.
93. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. - М.: Наука, 1985, 375 с.
94. U. Fano. Penetration of Protons, Alpha Particles, and Mesons. *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, 1963, v. **13**, p. 1 - 66.
95. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. К., Тютнев А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. - М.: Наука, 1982, 273 с.
96. Е. Л. Франкевич. Ионные и электронные процессы, происходящие в углеводородах в конденсированной фазе под действием излучения. *Успехи химии*, 1966, т. **35**, с. 1161 - 1185.
97. Y. Takai, K. Mori, T. Mizutani, M. Ieda. Study on Electron traps in Polyethylene Terephthalate by Thermally Stimulated Current and Photo-Stimulated Detrapping Current Analyses. *Jap. Journ. Of Appl. Physics*, 1977, v. **16**, p. 1937-1940.
98. A. Markiewicz and R. J. Fleming. Electron trapping in low-density polyethylene. *J. Pol. Sci. Part B: Polymer Physics*, 1986, v. **24**, p. 1713-1724.
99. J. F. Fowler. X-Ray Induced Conductivity in Insulating Materials. *Proc. Roy. Soc. A*, 1956, v. **236**, p. 464 - 480.

100. L. Zlatkevich. Radiothermoluminescence and Transitions in Polymers. - New York: Springer-Verlag, 1989, p. 200.
101. Р. Партридж. Передача заряда в полимерах. // Радиационная химия макромолекул. - М.: Атомиздат, 1978, 328с. – гл. 3, с. 26 – 55.
102. J. W. Raymonda, W. T. Simpson. Experimental and Theoretical Study of Sigma-Bond Electronic Transitions in Alkanes. J. Chem. Phys., 1967, v. **47**, p. 430 - 449.
103. R. H. Partridge. Exciton Interpretation of the Vacuum-Ultraviolet Absorption Spectra of Saturated Organic Polymers. J. Chem. Phys., 1968, v. **49**, p. 3656 - 3668.
104. R. H. Partridge. Excitation Energy Transfer in Alkanes. I. Exciton Model. J. Chem. Phys., 1970, v. **52**, p. 2485 - 2490.
105. Р. Партридж Термолюминесценция полимеров. // Радиационная химия макромолекул. – М.: Атомиздат, 1978, 328 с. – гл. 10, с. 176 - 204.
106. A. Charlesby, R. H. Partridge. The Thermoluminescence of Irradiated Polyethylene and Other Polymers. Proc. Roy. Soc. A, 1963, v. **271**, p. 170 - 187.
107. R. F. Boyer. Glass Temperatures of Polyethylene. Macromolecules, 1973, v. **6**, p. 288 - 299.
108. Тонкая структура и природа β -релаксационного перехода в линейном полиэтилене. В. А. Аулов, Ю. А. Зубов, Г. И. Мухамедов и др. ДАН СССР, 1975, т. **222**, с. 136-139.
109. В. А. Аулов, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев. Влияние вытяжки на высокотемпературную радиотермолюминесценцию полиэтилена. ВМС, сер. А, 1985, т. **27**, с. 1166-1170.
110. Никольский В. Г, Бубен Н. Я. Радиотермолюминесценция органических соединений. ДАН СССР, 1960, т. **134**, с 134 - 136.

111. R. H. Partridge. Near Ultraviolet Absorption Spectrum of Polyethylene. *J. Chem. Phys.*, 1966, v. **45**, p. 1679 - 1685.
112. I. Boustead, A. Charlesby. Identification of luminescence centres in low density polyethylene. *Europ. Polymer J.*, 1967, v. **3**, p. 459 - 471.
113. I. Boustead. Temperature Quenching of Phosphorescence in Polyethylene. *Europ. Pol. J.*, 1970, v. **6**, p. 731 – 741.
114. Г. О. Беккер. Введение в фотохимию органических соединений. - Л.: Химия, 1976, 384 с.
115. Перекупка А. Г., Аулов В. А. Исследование спектрального состава радиотермолюминесценции полимеров. *ВМС*, сер. Б., 1980, т. **22**, с. 583-587.
116. Закревский В. А., Пахотин В. А. Автоионизационный механизм разрыва химических связей в макромолекулах. *ВМС*, сер. А, 1981, т. 23, с. 658 - 662.
117. Р. Кейзер, К. Тзуи, Ф. Уильямс. Исследование стабилизированных электронов в низкомолекулярных органических стеклах и полимерах методами оптической спектроскопии и ЭПР. // *Радиационная химия макромолекул.* – М.: Атомиздат, 1978, 328 с. – гл. 9, с. 135-175.
118. M. Meunier, N. Quirke. Molecular modelling of electron trapping in polymer insulators. *J. Chem. Phys.*, 2000, v. **113**, p. 369-376.
119. M. Meunier, N. Quirke. Molecular modelling of electron trapping in polymer insulators: Chemical defects and impurities. *J. Chem. Phys.*, 2001, v. **115**, p. 2876-2881.
120. Thermoluminescence in High Density Polyethylene and Its Oxidation Effects. Y. Suzuoki, K. Yasuda, T. Mizutani, M. Ieda. *Jap. Journ. Of Appl. Phys.*, 1977, v. **16**, p. 1339-1342.
121. Investigation of Carrier Traps in Polyethylene by PSDC and TSC. Y. Suzuoki, T. Mizutani, Y. Takai, M. Ieda. *Jap. Journ. Of Appl. Phys.*, 1977, v. **16**, p. 1929 - 1931.

122. Y. Nakai, K. Matsuda. Thermoluminescence of Irradiated Polyethylene. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1965, v. **4**, p. 264 - 268.
123. В. Г. Никольский. Изменение термолюминесценции облученного полиэтилена при его освещении монохроматическим светом. *ХВЭ*, 1968, т. **2**, с. 271 - 273.
124. P. Kivits, H. J. L. Hagebeuk. Evaluation of the Model for Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity; Reliability of Trap Depth Determinations. *J. Luminescence*, 1977, v. **15**, p. 1-27.
125. Kh. S. Bagdasaryan, R. I. Milutinskaya, Yu. V. Kovalev. Recombination Luminescence of Tetramethyl-*p*-Pnylene Diamine in Galasy Solutions. *Intern J. Radiat. Phys. Chem.*, 1974, v. **4**, p. 465 - 481.
126. Способ изучения структурных переходов в органических веществах. Никольский В. Г., Василец В. Н., Куюмджи Э. С. и др. Авторское свидетельство № 807779. Зарег. В Гос. реестре 20 октября 1980 г.
127. Действие разряда постоянного тока на свойства и структуру полиимидных пленок. А. Б. Гильман, А. И. Драчев, А. А. Кузнецов и др. *ХВЭ*, 1997, т. **31**, с. 141-145.
128. А. И. Драчев. Образование полимерных электретов под воздействием низкотемпературной плазмы тлеющего разряда. *ХВЭ*, 2003, т. **37**, с. 342-347.
129. В. В. Рыбкин. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов. *Соросовский образовательный журнал*, 2000, т. **6**, с. 58-63.
130. А. М. Кутепов, А. Г. Захаров, А. И. Максимов. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирования полимерных материалов. - М.: Наука, 2004, 496 с.
131. В. Н. Василец, Л. А. Тихомиров, А. Н. Пономарев. Исследование накопления стабильных продуктов при воздействии плазмы низкого давления на полиэтилен. *ХВЭ*, 1979, т. **13**, с. 171-174.

132. В. Н. Василец, Л. А. Тихомиров, А. Н. Пономарев. Оценка вклада УФ-излучения плазмы в процессы накопления стабильных продуктов при плазменной обработке полиэтилена. ХВЭ, 1981, т. **15**, с. 147-152.
133. В. Н. Василец, Л. А. Тихомиров, А. Н. Пономарев. Исследование действия плазмы высокочастотного разряда на поверхность полиэтилена. ХВЭ, 1978, т. **12**, с. 442 - 446.
134. В. Н. Василец, Л. А. Тихомиров, А. Н. Пономарев. Исследование действия плазмы стационарного высокочастотного разряда низкого давления на поверхность полиэтилена. ХВЭ, 1981, т. **15**, с. 77-81.
135. M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi. Surface Dynamics vs. Adhesion in Oxygen Plasma Treated Polyolefins, J. Adhes., 1990, v. 33, p. 77 - 88.
136. L.J. Gerenser. Photoemission investigation of silver/poly(ethylene terephthalate) interfacial chemistry: The effect of oxygen-plasma treatment. J. Vac. Sci. Technol. A, 1990, v. **8**, p. 3682 - 3691.
137. Вонсяцкий В. А., Боярский Г. Я. Радиотермолюминесценция полимеров. // Новые методы исследования полимеров. – Киев: Наукова Думка, 1975, 200 с. - с. 169 -191.
138. Melting and Crystallization of Gelation Crystallized Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene. T. Kyu, K. Fujita, M. H. Cho et al. Macromolecules, 1989, v. **22**, p. 2238 - 2244.
139. Smith P., Lemstra P. Ultrahigh-strength polyethylene filaments by solution spinning/drawing. 2. Influence of solvent on the drawability. J. Macromol. Chem., 1979, v. **180**, p. 2983 - 2986.
140. Luminescence of plasma-treated polymer surfaces: a tool for investigating surface modifications. F.Massine, D.Mary, C.Laurent, C.Mayoux. J.Phys.D: Appl. Phys., 1993, v. **26**, p. 493-495.
141. Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Вакуумирование полиолефинов вблизи их температуры плавления. Изменения на кривых радиотермолюминесценции и в спектрах ЭПР. ВМС, сер. А, 1978, т. **20**, с. 2338 - 2343.

142. И. К. Леднев, В. А. Аулов, Н. Ф. Бакеев. Механизм радиотермолюминесценции полиэтилена с ароматическими добавками. ДАН СССР, 1982, т. **265**, с. 1424 - 1427.
143. G. Teyssedre, G. Tardieu, C. Laurent. Characterisation of crosslinked polyethylene materials by luminescence techniques. J. Mater. Sci., 2002, v. **37**, p. 1599 - 1609.
144. Б. Рэнби, Я. Рабек. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. - М.: Мир, 1978, 676 с.
145. В. И. Веттегрень, А. В. Савицкий, И. П. Щербаков. Фотолюминесценция продуктов деструкции полимеров при трении. Письма в ЖТФ, 2008, т. **34**, с. 88 - 94.
146. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. - М.: Мир, 1976, 544 с.
147. Surface electroluminescence phenomena correlated with trapping parameters of insulating polymers. G.J. Zhang, K. Yang, M. Dong et al. Appl. Surf. Sci., 2007, v. **254**, p. 1450 - 1455.
148. W. L. McCubbin. Electronic Processes in Paraffinic Hydrocarbons. Part 1.-On the Nature of Carrier Traps. Trans. Of Far. Soc., 1962, v. **58**, p. 2307-2315.
149. Бондарев Б. В. Кинетика гибели стабилизированных электронов в полиэтилене. ВМС, сер. А., 1985, т.27, 2589 - 2593.
150. D. Cubero, N. Quirke, D. F. Coker. Electronic states for excess electrons in polyethylene compared to long chain alkanes. Chem. Phys. Lett., 2003, v. **370**, p. 21 - 25.
151. В. Wunderlich. Macromolecular Physics: Crystal Structure, Morphology, Defects. Vol. 1. - New York: Academic Press, 1973, 549 p.
152. F.J.Balta-Calleja, R.Hosemann. Distribution of chain defects and microstructures of melt crystallized polyethylene. II. Influence of defect size and of plastic deformation. J. of Pol. Sci.: Pol. Phys., 1980, v. **18**, p. 1159–1165.
153. В. А. Аулов, И. О. Кучкина, А. Н. Озерин. Радиотермолюминесценция кристаллических областей в полиэтилене. ДАН, 2010, т. **430**, с. 61-64.

154. Strobl G. R. Molecular motion, thermal expansion, and phase transitions in paraffins: A model for polymers. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 1977, v. **59**, p. 121 - 142.
155. Core-electron relaxation energies and valence-band formation of linear alkanes studied in the gas phase by means of electron spectroscopy. J. J. Pireaux, S. Svensson, E. Basilier. *Phys.Rev. A*, 1976, v. **14**, p. 2133 - 2145.
156. Da-Fei Feng, L. Kevan. Microdipole model for trapped electrons in nonpolar liquids and glassy solids. *Journ. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, p. 4440 – 4443.
157. В. А. Закревский, Н. Т. Сударь. Влияние объемного пространственного заряда на напряженность электрического поля в полимерных диэлектриках. *ЖТФ*, 1990, т. **60**, с. 66 - 71.
158. В. Г. Никольский, Г. И. Бурков. Исследование энергии активации радиотермолюминесценции органических веществ. *ХВЭ*, 1971, т. **5**, с. 416 - 421.
159. R.F Boyer. *Transitions and Relaxations in Polymers*. - N. Y. : Interscience Publishers, 1966, p. 247.
160. В. И. Веттегрень, С. В. Бронников, И. И. Иброгимов. Роль фундаментальных колебаний молекул в инициировании "главных" релаксационных переходов в полимерах. *ВМС*, сер. А, 1994, т. **36**, с. 1294 - 1297.
161. G.L.Safford, A.W. Naumann. Low frequency motions in polymers as measured by neutron inelastic scattering. *Adv.Polym.Sci.*, 1967, v. **5**, p. 1 – 27.
162. В.А.Берштейн, В.М.Егоров. Общий механизм β -перехода в полимерах. *ВМС*, сер. А., 1985, т. **27**, с. 2440-2451.
163. T. George, K. J. Randle. The isothermal luminescence and thermoluminescence of gamma-irradiated polyethylene at 77 K. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1975, v. **8**, p. 1585 - 1594.

164. В. А. Аулов. Качественное и количественное выделение температурно-независимого процесса при изотермической рекомбинационной люминесценции в полимерах. ДАН СССР, 1980, т. **254**, с. 910 - 914.
165. G. W. Haldin and I. L. Kamel, Powder Processing of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene. I. Powder Characterization and Compaction. Polymer Engineering and Science, 1977, v. **17**(1), p. 21-26.
166. K. S. Han, J. F. Wallace. Powder compaction, sintering, and rolling of Ultra High Molecular Weight Polyethylene and its composites. J. Macromol. Sci. B, 1981, v. **19**, p. 313-349.
167. V. A. Aulov, S. V. Makarov, I. O. Kuchkina, A. N. Ozerin, N. F. Bakeev. Compaction of Ultrahigh-Molecular-Mass Poly(ethylene) Reactor Powders. Polym. Sci. Ser. A, 2000, v. **42**, p. 1190–1196.
168. Roger S. Porter, Tetsuo Kanamoto, Anagnostis E. Zachariades. Property opportunities with polyolefins: a review. Preparations and applications of high stiffness and strength by uniaxial draw. Polymer, 1994, v. **35**, p. 4979 – 4984.
169. V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova. Structural basis of high-strength high-modulus polymers. // Oriented polymer materials. Ed. S. Fakirov. - Oxford: Huthig and Wepf Verlag, 1996, p. 512 - ch. 2, p. 38-78.