

Академик Викт. И. СПИЦЫН, О. А. ТРОИЦКИЙ, П. Я. ГЛАЗУНОВ

ОПТИКО-ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Для решения задач физики и химии полимеров, а также ряда прикладных вопросов, большой интерес представляет получение сведений о структуре материала во время его деформации и облучения. При построении спектров оптического поглощения (отражения) и спектров электронного парамагнитного резонанса для деформируемых твердых тел механическое воздействие на образец часто используют непосредственно во время снятия спектров (¹). Однако эти способы не позволяют получать сведения о поведе-

дении нагружаемого материала непосредственно в условиях интенсивного облучения частицами высоких энергий.

В настоящей работе разработан способ получения оптико-деформационных спектров твердых тел, который позволяет проводить измерения во время облучения. Способ заключается в том, что во время деформации и освещения образцы подвергают облучению ускоренными электронами, при этом нагружение, освещение и облучение образцов осуществляют в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Было создано комплексное устройство, состоящее из линейного ускорителя электронов, кинетического спектрофотометра и прибора для механических испытаний образцов под облучением. Все составные элементы устройства имеют дистанционное управление и дистанционную регистрацию результатов испытаний.

После установки образца в зажимы испытательной машины, находящейся перед выходным окном ускорителя, одновременно

включают привод испытательной машины, кинетический спектрофотометр, монохроматор которого настроен на одну длину волны и электронный ускоритель. Синхронно записывают диаграммы растяжения (сжатия) и изменение поглощения (отражения) света на той или иной длине волны. Затем производят построение оптико-деформационного спектра, откладывая по оси ординат величины оптического поглощения (отражения) при данной степени деформации, а по оси абсцисс — длины волны падающего света. При построении спектра необходимо учитывать некоторое увеличение (или, наоборот, уменьшение в случае деформации сжатием) пропускания света за счет уменьшения толщины деформируемого образца. Испытанию подвергается прозрачный материал. В этом случае образец устанавливается так, как показано на рис. 1. Можно испытывать также непрозрачные материалы. В последнем случае на спектрофотометр устанавливают два дополнительных зеркала и снимают деформационные спектры отражения.

При проверке способа в работе исследовалось изменение оптического поглощения полиэтиленовой пленки в зависимости от растяжения и облучения электронами. Для проведения экспериментов использовалась пленка

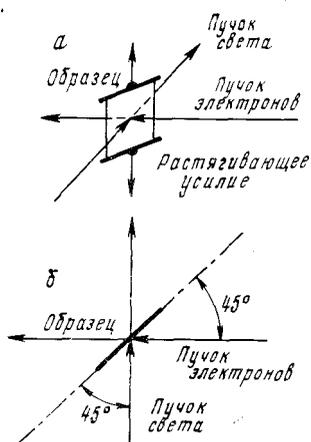


Рис. 1. Направление действия пучков света, электронов и растягивающей силы по отношению к пленке. а — вид сбоку; б — вид сверху

полиэтилена низкого давления (ПЭНД) толщиной 13 м, шириной 15 мм и длиной 12—15 мм. Образцы вырезались в двух направлениях — вдоль ориентации цепей макромолекул и поперек. Деформация осуществлялась при комнатной температуре на приборе типа Поляни со скоростью растяжения 1,6 мм/мин с точностью измерения нагрузок 2—3 г. Во время деформации образцы облучались ускоренными электронами. Энергия электронов составляла 4,5 Мэв при токе $5 \cdot 10^{-7}$ а/см². На рис. 1 показана схема опыта.

Источником света служила ксеноновая лампа с непрерывным спектром от 200 до 1300 мμ. Для преобразования светового потока, прошедшего через образец и монохроматор, в электрический сигнал использовались фотоумножители ФЭУ-18А и ФЭУ-22. С началом растяжения и облучения регистрировалось изменение поглощения света на той или иной длине волны. Растяжение пленки осуществлялось на 200 и 300%. Световой луч имел диаметр 4—5 мм и целиком помещался на пленке после образования «шейки» (минимальная ширина «шейки» составляла 7—8 мм).

На рис. 2 приведена зависимость изменения поглощения света в условных единицах ΔI от длины волны падающего света, т. е. собственно оптико-деформационный спектр для облучаемых (кривая 1) и необлучаемых (кривая 2) образцов. Видно, что увеличение оптического поглощения полиэтилена за счет деформации происходит на всех использованных длинах волн, хотя утоньшение пленки во время растяжения в соответствии с формулой $\ln \Delta I / I = -D = -kb$ (где I — начальное показание записывающего прибора, пропорциональное световому потоку, прошедшему через образец; ΔI — отклонение светового потока в долях от I ; D — оптическая плотность материала; b — толщина пленки и k — коэффициент) должно приводить к увеличению пропускания. Наибольшая оптико-деформационная активность

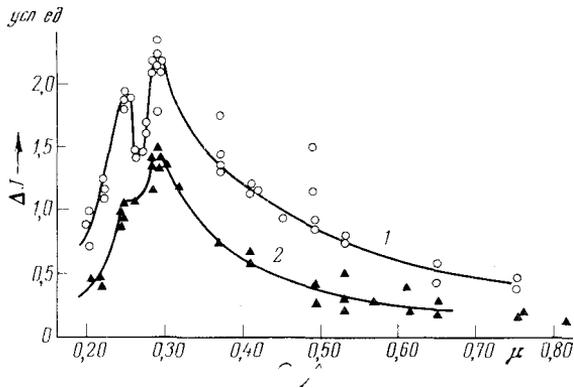


Рис. 2. Оптико-деформационное поглощение ПЭНД в зависимости от длины волны падающего света при степени деформации 300% и скорости растяжения пленки 1,6 мм/мин. 1 — облучение $5 \cdot 10^{-7}$ а/см²; 2 — без облучения

Таблица 1

Оптико-деформационное поглощение ПЭНД при облучении электронами во время растяжения и без облучения при скорости растяжении 1,6 мм/мин. Исходное показание прибора 8 мв.

Тип образцов	Степень удлинения, %	Полоса поглощения 245 мμ				Полоса поглощения 290 мμ			
		$\Delta U_{0,0}$	ΔU_0	$\Delta U_0 - \Delta U_{0,0}$	$\frac{\Delta U_0 - \Delta U_{0,0}}{\Delta U_{0,0}} \cdot 100$	$\Delta U_{0,0}$	ΔU_0	$\Delta U_0 - \Delta U_{0,0}$	$\frac{\Delta U_0 - \Delta U_{0,0}}{\Delta U_{0,0}} \cdot 100$
Не ориентированные	200	+0,63	+1,06	0,43	68	+0,96	+1,16	0,50	52
	300	+0,90	+1,54	0,64	71	+1,37	+2,27	0,90	66
Ориентированные	200	-0,56	+0,01	0,57	101	-0,60	-0,01	0,59	98
	300	-0,92	-0,48	0,44	48	-0,75	-0,51	0,24	32
Разница показаний для неориентированных и ориентированных образцов при удлинении 300%		1,82	2,02	0,20	11	2,12	2,78	0,66	31

наблюдалась нами в интервале длин волн 240—290 м μ . Облучение пленки приводило к дополнительному увеличению оптико-деформационного поглощения.

В табл. 1 приведены данные по двум наиболее активным полосам поглощения 245 и 290 м μ для облучаемых и необлучаемых образцов. Из данных табл. 1, так же как и из рис. 2, следует, что облучение приводит к значительному усилению оптико-деформационного поглощения как на неориентированных, так и на ориентированных образцах*.

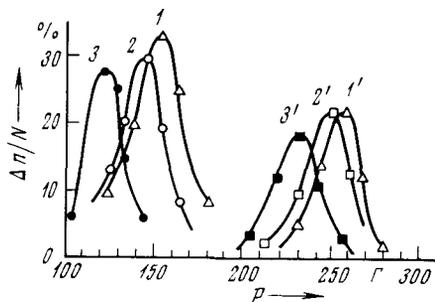


Рис. 3. Кривые распределения усилий, необходимых для начала высокоэластической деформации образцов ПЭНД, растягиваемых в направлении преимущественной ориентации макромолекул (1, 2, 3) и в перпендикулярном направлении (1', 2', 3'). 1, 1' — без облучения и без освещения; 2, 2' — с ультрафиолетовым освещением; 3, 3' — с облучением $5 \cdot 10^{-7}$ а/см 2 и освещением

кулярном направлении (кривые 1', 2' и 3') без облучения (кривые 1 и 1'), без освещения светом ксеноновой лампы (кривые 2 и 2') и с облучением при токе $5 \cdot 10^{-7}$ а/см 2 и освещением одновременно (кривые 3 и 3'). Из приведенных данных следует, что для образцов, вырезанных в направлении

Таблица 2

Оптико-деформационное поглощение неориентированной пленкой ПЭНД на полосе 290 м μ при деформации в режиме пауз: непрерывное растяжение со скоростью 1,6 мм/мин на 100%, затем 10 мин. пауза, вновь растяжение в течение 1 мин., 10 мин. пауза и т. д. Исходное показание прибора 8 мв

№ образцов	Усилия деформации P, Г	Падение нагрузки в паузах ΔP, Г			Оптико-деформационное поглощение в паузах, мв			Поглощение активной деформации на 100%, мв	Эффект оптико-деформационного поглощения при релаксации нагрузки, %
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 1	№ 2	№ 3		
1	120	32	45	37	0,3	0,15	0,20	0,90	24
2	126	32	27	30	0,3	0,25	0,15	0,92	21
3	130	25	22	26	0,25	0,30	0,15	0,85	27
4	124	30	25	23	0,30	0,20	0,20	0,95	24
5	120	22	25	24	0,10	0,15	0,15	0,80	17
6	122	24	26	28	0,30	0,10	0,20	0,94	21

цепей макромолекул, без облучения $P_{\parallel(б.о)} = 250$ Г, а в поперечном направлении $P_{\perp(б.о)} = 150$ Г. В результате облучения электронами деформация пленки характеризовалась уже другими параметрами $P_{\parallel(о)} = 230$ Г и $P_{\perp(о)} = 120$ Г, т. е. эффект радиационного разупрочнения составлял

* В табл. 1 и 2 приведены средние данные по результатам испытаний 10—15 образцов.

8—14%. Освещение пленки светом ксеноновой лампы также приводит к снижению усилий, необходимых для начала высокоэластической деформации. Это подтверждает данные работ (^{3, 4})

Следует отметить, что оптико-деформационное поглощение объясняется переориентацией цепей макромолекул под влиянием механических напряжений и возникновением аллильных радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\dot{\text{H}}\equiv$
 $\equiv \dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}\text{H}-\text{C}\text{H}_2-$. Разрыв полимерных цепей в полиэтилене под действием механических напряжений является началом серии радикальных реакций, включающих отрыв водорода от макромолекул первичными радикалами, миграцию свободной валентности по цепи, образование двойных связей и аллильных радикалов (^{5, 6}). Наблюдавшаяся в результате механического разрушения полиэтилена трансформация вторичных радикалов аналогична трансформации радикалов при радиационном воздействии. Разработанная методика изучения оптико-деформационных свойств полимерных пленок при одновременном растяжении, облучении и освещении может быть применена для решения ряда научных и прикладных задач в физико-химии полимеров. В частности, в настоящей работе было показано, что этим методом можно исследовать кинетику накопления радикалов, образующихся в материале в результате деформации и облучения.

Использование разработанной методики при изучении механических свойств полимеров может также привести к уточнению механизма механо-химического и радиационно-механо-химического течения полимеров.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Савостин, Э. Е. Томашевский, ФТТ, 12, 2857 (1970). ² Ю. М. Молчанов, Г. А. Молчанова, Механика полимеров, 4, 579 (1970). ³ Э. Е. Томашевский, И. Н. Павлова, А. Я. Савостин, ФТТ, 7, 485 (1965). ⁴ Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, ФТТ, 10, 1093 (1968). ⁵ В. А. Закревский, В. В. Бабтизманский, Э. Е. Томашевский, ФТТ, 10, 1699 (1968). ⁶ В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Бабтизманский, ФТТ, 9, 1434 (1967).