

УДК 539.5:535.2

**ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ УПАКОВКИ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ**© 2010 Д.В. Лебедев^{1*}, Е.Н. Власова², Е.М. Иванькова¹, А.А. Калачев³, В.А. Марихин¹,
Л.П. Мясникова¹, А.В. Нащекин¹, Е.И. Радованова¹¹Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург²ИВС РАН, Санкт-Петербург³PlasmaChem GmbH, Rudower Chaussee 29 D-12489 Berlin Germany

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 15 апреля 2010 г.

Изучено влияние условий кристаллизации на релаксационные свойства ультратонких поверхностных слоев в закристаллизованных из расплава образцах сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием нового прибора Нанолюминографа. Прибор регистрирует термолюминесценцию, возникающую при нагреве образца, предварительно активированного высокочастотной низкотемпературной маломощной плазмой тлеющего разряда при низкой температуре. Проведен анализ кривых свечения и рассчитана энергия активации термолюминесценции для наблюдаемых максимумов свечения. Рассмотрено влияние условий кристаллизации на формирование ламеллярной структуры на поверхности сверхвысокомолекулярного полиэтилена. На основании данных термолюминесценции обсуждается возможность охарактеризовать строение неупорядоченных межламеллярных областей. При использовании оценок энергии активации термолюминесценции рассчитаны кажущиеся размеры кинетических единиц движения в области β -перехода, которые, как полагают, характеризуют степень кооперативности движения молекулярных сегментов.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, термолюминесценция, релаксационные переходы.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что свойства поверхности твердых тел существенно отличаются от свойств объема и во многом определяют его поведение в различных физических полях. Изучение поверхности твердых тел приобретает в последнее время особенно важное значение в связи с интенсивным развитием физики наноразмерных объектов, в которых отношение поверхности к объему чрезвычайно велико. Существует много различных методик для исследования химических, физических, электрических и оптических свойств поверхности. Недавно созданный фирмой PlasmaChem GmbH и ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН новый исследовательский прибор Нанолюминограф [1, 2], работа которого основана на использовании феномена термолюминесценции, позволяет получать уникальную информацию о молекулярной динамике приповерхностных слоев твердых тел, которую нельзя получить ни одним другим методом.

Явление термолюминесценции известно очень давно [3, 4], но для исследования органических материалов стало применяться только с 60-х годов прошлого столетия [5—8]. Богатый накопленный экспериментальный материал описан в монографиях Л. Златкевича [9] и В.Т. Никольского [10].

* E-mail: lebedev_84@mail.ru

Термолюминесценцией называют свечение, возникающее при нагреве вещества, предварительно замороженного и подвергнутого воздействию ионизирующего излучения. Заряды, генерированные излучением, стабилизируются в химических и физических ловушках различной глубины [7, 8]. Нагрев, активизируя микроброуновское движение атомных групп и молекул, разрушает ловушки и освобождает пойманные заряды. Последние рекомбинируют и испускают кванты света. Было обнаружено, что при линейном нагреве облученного органического вещества наблюдаются вспышки термолюминесценции при той же температуре, при которой происходят структурные переходы в данном веществе [11—13]. Оказалось также, что энергия активации РТЛ находится в хорошем согласии с энергией активации молекулярного движения [7, 8].

Таким образом, по температурному положению максимумов интенсивности люминесценции на кривой свечения (зависимость интенсивности термолюминесценции от температуры) можно судить о наличии дефектов и подвижности элементов структуры в температурном интервале, соответствующем максимумам свечения [14].

Обычно для возбуждения термолюминесценции используют высокоэнергетические глубоко проникающие излучения (рентгеновские [15] или γ -лучи [16, 17]). Однако при работе с такими излучениями анализируется весь облученный объем, и невозможно выделить сигнал от поверхности. Поэтому для исследования поверхности в конце 70-х годов прошлого века было предложено использовать в качестве ионизирующего источника низкотемпературную плазму тлеющего разряда (НТП), которая в зависимости от параметров плазмы (мощность, тип газа, характер разряда, время воздействия и пр.) активирует поверхностный слой толщиной от 10 нм до 1 мкм [18]. Был проведен ряд исследований с использованием НТП [19—21]. Однако время активации поверхности составляло десятки минут, а вкладываемая мощность (за исключением [21]) при этом была значительной и составляла не менее 0,01 Вт/см³. Использование газового разряда с такой мощностью приводит к существенной модификации исследуемой поверхности [22, 23].

В Нанолюминографе вкладываемая мощность плазмы снижена до значения 0,004 Вт/см³, а время воздействия уменьшено до секунд и долей секунды, что позволяет исследовать приповерхностные слои, минимально искаженные воздействием тлеющего разряда.

Целью настоящей работы являлось исследование молекулярной упаковки и молекулярной подвижности в поверхностных слоях образцов сверхвысокомолекулярного полиэтилена, закристаллизованных в разных условиях, методом термолюминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки Stanyl, синтезированный голландской фирмой DSM, с молекулярной массой $2,5 \cdot 10^6$ г/моль и отношением среднemasсовой молекулярной массы к среднечисловой 2,8. Для того чтобы иметь возможность исследовать истинную структуру поверхности полимера, которая ни с чем в процессе кристаллизации не соприкасалась, образцы для исследования готовили в две стадии. На первой стадии получали пленки путем прессования реакторного порошка между двумя фольгами из алюминия в течение 15 мин под давлением 46 МПа при температуре 180 °С в лабораторном прессе Carver (США, модель 3912). Полученные пленки охлаждали со скоростью 0,7 град./мин до температуры 40 °С. На второй стадии с одной стороны пленки фольгу убирала, а оставшуюся на другой стороне пленки фольгу помещали в откачиваемую до форвакуума камеру. Камеру погружали в термостат, нагретый до температуры 170 °С, выдерживали в течение 15 мин и охлаждали с разной скоростью. Неизотермическую кристаллизацию пленок осуществляли при остывании под вакуумом в термостате со скоростью 0,5 град./мин (ПЭ-0,5) или при быстром охлаждении вакуумной камеры путем погружения ее в воду со льдом (ПЭ-0). Изотермическую кристаллизацию проводили в течение 6 ч при температуре 125 °С, с последующим остыванием пленки в термостате со скоростью 0,5 град./мин (ПЭ-125). Толщина пленок составляла 100 мкм.

Термолюминесценцию от свежей поверхности пленок, перекристаллизованных в различных условиях, исследовали в Нанолюминографе, для чего образцы предварительно откачивали в камере прибора до вакуума 10^{-6} мм рт. ст, охлаждали до 77 К, напускали в камеру аргон до давления 10^{-1} мм рт. ст, поджигали разряд и активировали поверхность плазмой тлеющего разряда в течение 1 с. Кривые свечения (кривые зависимости интенсивности люминесценции от температуры) записывали при скорости нагрева 10 К/мин в температурном интервале от 77 К до комнатной температуры. Для регистрации люминесценции использовался ФЭУ марки Hamamatsu R6094, регистрирующий свечение в спектральном диапазоне 300—600 нм. Более подробное описание прибора можно найти в патенте [1] и статье [2].

Для получения информации о надмолекулярной структуре поверхности пленок, исследуемых в Нанолюминографе, использовали сканирующий электронный микроскоп марки JSM-7001F. Перед исследованием в микроскопе пленки покрывали тонким слоем платины (около 5 нм), обеспечивающим стекание заряда. Напыление платины проводили в приборе Sputter coater PEKS, модель 628, GATAN, USA. Для выявления возможной модификации поверхности полимера при активации ее плазмой записывали ИК спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) пленок до и после их исследования в Нанолюминографе. Спектры записывали при помощи ИК—Фурье-спектрометра марки Bruker Vertex 70; в качестве элемента МНПВО использовали призму из материала ZnSe с углом 45° , что позволяло анализировать приповерхностный слой толщиной около 1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, *a—в* представлены электронно-микроскопические снимки поверхности исследуемых нами пленок СВМПЭ. На всех микрофотографиях хорошо видны многочисленные морфологические образования, похожие на узкие ламели или на фибриллы. Принимая во внимание высокую вязкость расплава СВМПЭ, с большой вероятностью можно считать, что это ламели. Как известно, ламели являются наиболее характерной морфологической единицей в частично-кристаллических гибкоцепных полимерах. Они представляют собой мозаичные пластинчатые образования, составленные из складчатых нанокристаллов. Ламели состоят из кристаллического сердечника и поверхности складок. Толщина ламелей соответствует высоте молекулярной складки, а протяженность ламелей в плоскости, перпендикулярной плоскости складывания молекул, может быть различной. Она зависит от соотношения скорости диффузии макромолекул к растущим граням кристалла и скорости кристаллизации. При высокой вязкости расплава ламели могут выглядеть как узкие ленты. Температурно-временные условия кристаллизации влияют как на размеры ламелей, так и на их пространственное расположение.

Как следует из приведенных снимков, размеры ламелей и их взаимная укладка на поверхности пленок СВМПЭ, закристаллизованных в разных условиях, существенно различаются. На поверхности пленок ПЭ-125 (см. рис. 1, *a*) растут довольно протяженные ламели. Их средняя длина составляет 1,5 мкм, а ширина 60 нм. Наблюдаемые структуры напоминают структуру

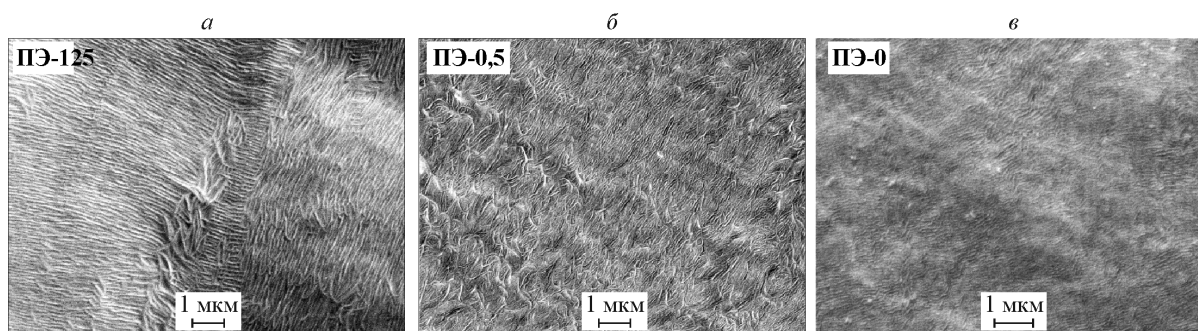


Рис. 1. СЭМ микрофотографии поверхности образцов СВМПЭ, полученных изотермической кристаллизацией расплава — *a*, при медленном остывании расплава — *б*, при быстром остывании расплава — *в*

типа шиш-кебабов, которая характеризуется наличием центрального стержня из кристаллов с выпрямленными цепями, на котором растут ламели из складчатых кристаллов. Шиш-кебабы обычно образуются при кристаллизации из разбавленных растворов, находящихся в сдвиговых полях. Похожие внешне структуры с зародышами кристаллизации, расположенными на одной линии, образуются и при экструзии расплава полиэтилена, т.е. тоже при наличии сдвигового поля. В настоящее время не представляется возможным однозначно ответить на вопрос, каков механизм образования такой удивительно упорядоченной структуры при кристаллизации из покоящегося расплава. Необходимо исследовать возможность и причины существования в расплаве каких-то механических полей и их происхождение. Сравнение ширины ламеллярных лент, наблюдаемых в образце ПЭ-125, с длиной складки, обычно образующейся в аналогичных условиях [24], позволяет сделать предположение, что поверхность видимых нами ламеллярных лент представляет собой торцевые поверхности кристаллитов, а не плоскости складывания.

В пленках ПЭ-0,5 (см. рис. 1, б) средняя протяженность ламелей меньше (0,8 мкм), чем в пленке ПЭ-125, а ширина лент почти такая же. Кроме того, они, как правило, не образуют структуры типа шиш-кебаб, в большом количестве наблюдаемые в предыдущем образце, а упакованы более хаотично. Причем ленточные ламели часто не имеют прямолинейной формы, а изгибаются под острым углом. При закалке (образец ПЭ-0) образуются еще более короткие (0,4 мкм) и узкие (25 нм) ленточные ламели (см. рис. 1, в).

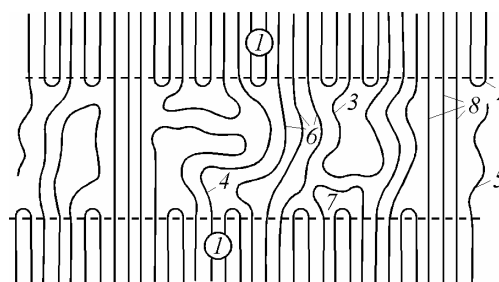
Изучение при помощи сканирующей электронной микроскопии надмолекулярной структуры поверхности СВМПЭ, закристаллизованной из расплава, дает возможность оценить тип, размеры и расположение морфологических структурных единиц на поверхности, но не позволяет получить сведения о дефектах молекулярной упаковки и подвижности молекулярных групп и сегментов молекул. А именно от этих характеристик зависят в основном многие реальные свойства полимера.

Для изучения молекулярной упаковки и молекулярной динамики был использован созданный нами прибор Нанолюминограф. Поскольку полиэтилен, как неполярный полимер, не обладает сродством к электрону, то электронными ловушками в нем, как показано в ряде работ [7—10], могут быть конформационные дефекты и диэлектрические полости, образованные сегментами макромолекул, определенным образом расположенных в неупорядоченных областях. Конформационные дефекты могут, конечно, находиться и в кристаллических областях. Но поскольку свободный объем в основном локализован в неупорядоченных областях, можно думать, что наибольшее количество ловушек находится именно там, и именно эти ловушки будут давать наибольший вклад в интенсивность наблюдаемых кривых свечения.

В работе [25] на основании анализа результатов исследования закристаллизованных из расплава в различных условиях образцов линейного полиэтилена разных молекулярных масс при использовании целого комплекса современных структурных методов была предложена модель строения неупорядоченных межламеллярных областей (рис. 2). Согласно этой модели, в межламеллярных областях локализуются концы молекул и участки молекул, образующие регулярные складки и свободные петли. Там же находятся и так называемые проходные молекулы, проходящие из одной ламели в соседнюю. Они характеризуются разной степенью свернутости $y = l/L$, где l — расстояния между точками закрепления молекулярных сегментов на поверхности кристаллита; L — их контурная длина. Показано [26], что размораживание подвижности всех вышеперечисленных элементов будет происходить при разных температурах.

Рис. 2. Модель строения неупорядоченной области полиэтилена [25]:

1 — кристаллический сердечник, 2 — регулярная складка, 3, 7 — нерегулярные складки с разной степенью свернутости (свободные петли), 4, 6 — проходные ненатянутые молекулы с разной степенью свернутости, 5 — конец молекулы, 8 — напряженные проходные молекулы



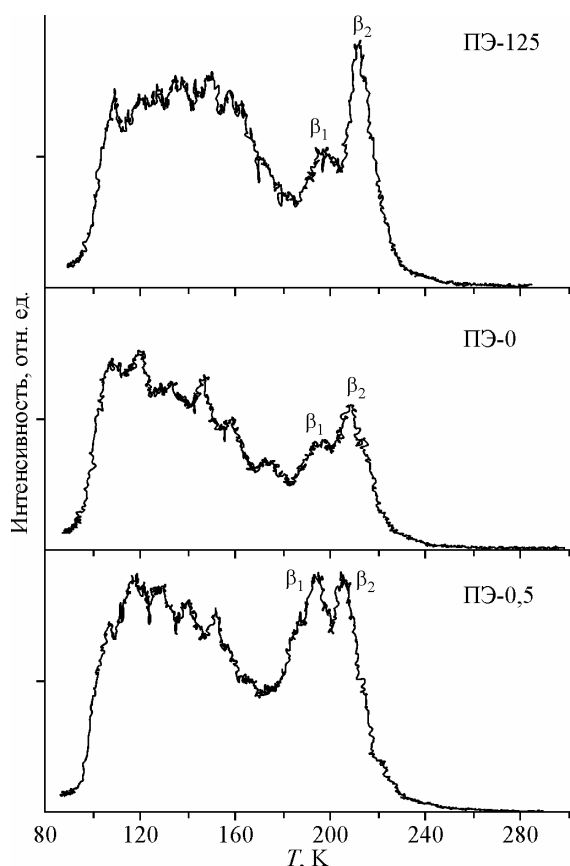


Рис. 3. Кривые свечения от образцов ПЭ-125, ПЭ-0,5 и ПЭ-0

Так как разгорание интенсивности происходит из-за разрушения тепловым движением электронных ловушек, а появление пиков на кривой свечения, как мы упоминали выше, связывают с релаксационными переходами, то с помощью Нанолюминографа можно исследовать релаксационные процессы в неупорядоченных межламельных областях.

На рис. 3 представлены кривые свечения от исследованных образцов ПЭ. На всех кривых свечения, независимо от условий кристаллизации, можно надежно выделить две температурные области, в которых разгорается свечение: 100—170 К (I) и 170—240 К (II). В работе [27] размораживание подвижности в области 100—170 К относили к так называемой γ -релаксации, соответствующей размораживанию подвижности нескольких мономерных групп, а размораживание подвижности в температурной области 200—250 К — к β -релаксации, соответствующей появлению подвижности отдельных сегментов макромолекул, сравнимых по величине с сегментом Куна, который у ПЭ состоит из восьми метиленовых групп [28]. Исходя из этого, можно предположить, что люминесцентный максимум I обусловлен размораживанием подвижности в области γ -перехода, в то время как пик II возникает из-за разрушения ловушек сегментальным тепловым движением в области β -перехода.

Обращает на себя внимание тот факт, что оба наблюдаемых больших пика имеют тонкую структуру, различную для образцов, закристаллизованных в разных условиях. Так, например, в закаленной пленке ПЭ-0 в области γ -релаксации разрешается только шесть пиков в отличие от семи, наблюдаемых в образце ПЭ-0,5, в то время как в образце, закристаллизованном изотермически в течение длительного времени ПЭ-125 разрешается 8 пиков.

При использовании различных методов релаксационной спектроскопии в области от 100 до 250 К у ПЭ обычно наблюдается 3—4 релаксационных перехода [29, 30]. По-видимому, наличие такого количества отдельных мелких пиков свидетельствует о специфике строения ламелей и межламельных областей в поверхностном слое полимера, закристаллизованного со свободной поверхностью. Мы предполагаем, что в области γ -релаксации кинетические единицы движения, составляющие единицы мономерных звеньев, располагаются в свободных петлях с различной степенью свернутости, а также на поверхностях кристаллических ламелей, которые мы наблюдаем на сканирующих электронно-микроскопических снимках. Подвижность звеньев, локализованных около различных конформационных дефектов или в различных микрополостях, будет размораживаться при близких, но различных значениях температуры. Вероятно, при кристаллизации ПЭ со свободной поверхностью на ней образуется большее разнообразие конформационных дефектов, чем в объеме полимера, поскольку дефекты, как известно, выталкиваются на поверхность. Это и обуславливает множественность люминесцентных пиков.

Электронные ловушки, разрушающиеся в области β -релаксации, имеют большую глубину. Такими ловушками могут являться конформационные дефекты типа кинков [31]. Можно думать, что более глубокие ловушки могут быть также образованы микрополостями между проходными молекулами с небольшой степенью свернутости.

В области β -релаксации во всех образцах наблюдается два близких пика (β_1 и β_2), однако температурное положение их не совпадает, а интенсивность и соотношение их интенсивностей для разных образцов различны. Можно предположить, что электронные ловушки, разрушающиеся в области β_2 -релаксационного перехода, образованы более выпрямленными (или более напряженными) проходными молекулами, чем ловушки, разрушающиеся в интервале температур β_1 -пика. На кривой свечения, полученной для образца ПЭ-125, β_2 -пик лежит при более высокой температуре (212 К), чем для образцов ПЭ-0 и ПЭ-0,5 (208 и 205 К соответственно). На основании этих наблюдений можно допустить, что при изотермической кристаллизации проходные молекулы имеют меньшее количество конформационных дефектов и находятся в состоянии с меньшей степенью свернутости, чем в двух других образцах. Тогда, по отношению интенсивности высокотемпературного пика к интенсивности низкотемпературного, в области размораживания сегментальной подвижности можно судить о соотношении проходных молекул с малой и большей степенью свернутости в неупорядоченной области ламелей. Это соотношение для пленки ПЭ-0,5 близко к единице, тогда как для образцов ПЭ-0 и ПЭ-125 оно равняется 1,2 и 1,85 соответственно. Можно думать, что в процессе изотермической кристаллизации на поверхности пленки ПЭ-125 образуется большее количество проходных цепей с малой степенью свернутости по сравнению с образцами, закристаллизованными в неизотермических условиях.

Вопрос о кинетических единицах движения, подвижность которых размораживается в температурной области релаксационного β -перехода, до сих пор является предметом дискуссии. Нами была предпринята попытка внести некоторую ясность в этот вопрос на основании анализа энергетических характеристик опустошения электронных ловушек в образцах ПЭ, подвергнутых воздействию НТП.

Известно, что энергии активации термолюминесценции $E_{ТЛ}$ могут быть рассчитаны при анализе кривой свечения с использованием метода начальных скоростей [14]. Интенсивность термолюминесценции облученного вещества $I(t)$ может быть записана

$$I(t) = -a(dn / dt) = Sn^p \exp(-E_{ТЛ} / RT), \quad (1)$$

где S — предэкспонента; n — концентрация ионов; a — вероятность испускания кванта на один акт рекомбинации; p — порядок реакции; $E_{ТЛ}$ — энергия активации термолюминесценции. 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 (1). 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 $E_{ТЛ}$.

Как следует из литературных данных [9, 13, 14], энергии активации термолюминесценции $E_{ТЛ}$ близки по величине энергии активации $E_{акт}$ соответствующих релаксационных процессов. Принимая во внимание это обстоятельство, мы попытались оценить кажущиеся размеры кинетических единиц, подвижность которых размораживается в области β -перехода, используя подходы, развитые В.А. Берштейном и В.М. Егоровым [32] и допуская совпадение величин $E_{ТЛ}$ и $E_{акт}$. Поскольку в полимерах отсутствует связь между энергией активации сегментальной подвижности и энергией когезии $E_{к}$, отнесенной к молю мономерных звеньев [32], Берштейном и Егоровым было предложено условно рассматривать линейный полимер состоящим из квазимолекул — статистических сегментов как кинетических единиц. Согласно анализу, проведенному ими на 26 полимерах, в области размораживания квазинеzáвисимой сегментальной подвижности справедливой оказалась зависимость:

$$E_{акт} \approx (0,3 \pm 0,05) \cdot E_{к} \cdot N + B, \quad (2)$$

где $E_{акт} \approx E_{ТЛ}$; $E_{к}$ — энергия когезии, рассчитанная на 1 моль мономерных звеньев

Характеристики релаксационных переходов

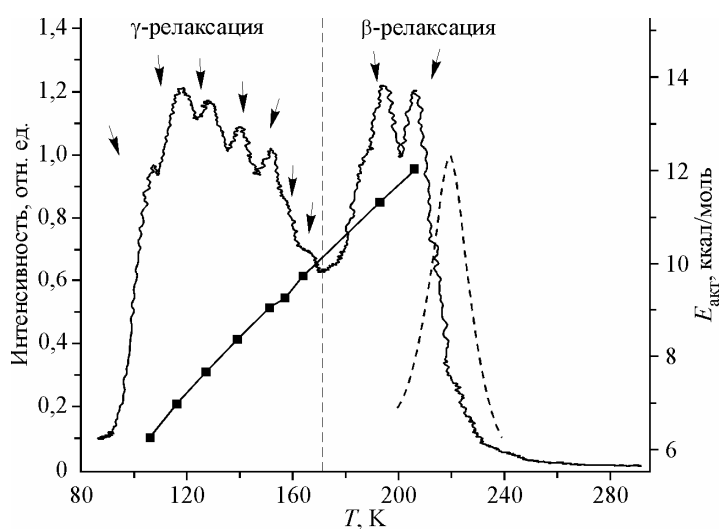
№ перехода	T , К	E , ккал/моль	N	Длина кин. ед., нм	№ перехода	T , К	E , ккал/моль	N	Длина кин. ед., нм
1	106	6,2	—	—	6	157	9,2	13	1,6
2	116	6,9	—	—	7	164	9,7	14	1,7
3	127	7,6	—	—	8	193	11,3	16	1,9
4	139	8,3	12	1,5	9	206	12	18	2,2
5	151	9,0	13	1,6					

(2,15 ккал/моль); N — число мономерных звеньев в кинетической единице движения; B — барьер внутреннего вращения, составляющий для ПЭ 0,65 ккал/моль [33].

Ступенчатый нагрев и обработка полученных результатов в настоящий момент проведены нами пока только для образца ПЭ-0,5. Величины энергий активации, оцененные с использованием ступенчатого разогрева, и кажущиеся длины кинетических единиц движения в области температур 140—205 К, рассчитанные по формуле (2), приведены в таблице. Значения длин кинетических единиц движения получены путем умножения числа мономерных звеньев на длину одного звена. Там же указана температура, до которой каждый раз происходил нагрев от 77 К. Величина энергии активации нанесена также на график, на котором представлена кривая свечения для этого образца (рис. 4).

Видно, что величины кажущихся кинетических единиц движения во всем температурном интервале от 139 до 205 К несколько больше, чем сегмент Куна, и увеличиваются с температурой. Это означает, что приведенные значения не отражают истинный размер сегмента молекулы, подвижность которого размораживается в этом температурном интервале, а только свидетельствуют о начале процесса растеклования, т.е. о начале кооперативного движения сегментов. Причем степень этой кооперативности возрастает с увеличением температуры, что выражается в увеличении кажущегося размера единицы движения. (Одинаковые значения кажущихся размеров кинетических единиц движения для переходов 5 и 6, приведенных в таблице и соответствующих разным температурам переходов (151 и 157 К), объясняются округлением величины N при расчетах, поскольку бессмысленно приводить нецелое число мономерных звеньев).

Важно отметить, что температура релаксационного β -перехода в объеме образца (СВМПЭ), приготовленного в похожих условиях [34], определенная методом радиотермолюминесценции (при возбуждении образца γ -квантами), существенно выше (220 К), чем на поверхности исследованных нами образцов ($\beta_1 = 198$ К и $\beta_2 = 206$ К). Кривая свечения такого образца нанесена на график рис. 4. К сожалению, в литературе очень мало данных по исследованию радиотермолюминесценции СВМПЭ, а представленная на рис. 4 кривая была записана только в приведен-



ном узком температурном диапазоне [34]. Во всяком случае, это дает основание предполагать, что релаксационные переходы на поверхности ПЭ происходят при температурах ниже, чем в объеме.

Таким образом, приведенные данные показывают, что разработан-

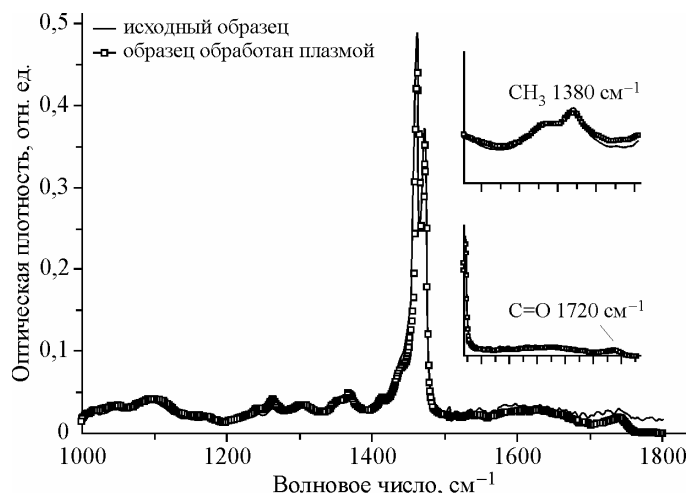
Рис. 4. Кривая свечения от образца ПЭ-0,5 и соответствующие пикам высвечивания энергии активации. Пунктирной линией показана часть кривой свечения от аналогичного образца СВМПЭ, но облученного γ -лучами [34]

Рис. 5. ИК—Фурье МНПВО спектры поглощения от исходного образца и образца, подвергнутого воздействию плазмы

ный нами прибор Нанолюминограф является прибором, при помощи которого можно получать уникальную информацию о молекулярной подвижности в тончайших приповерхностных слоях твердых тел.

В добавление к характеристикам прибора следует привести свидетельства относительно неразрушающего характера исследований структуры поверхности с использованием Нанолюминографа.

Известно [22], что воздействие плазмы на поверхность полимера может приводить к разрывам молекулярных цепей, появлению шивок или новых функциональных групп. Об изменениях подобного рода в приповерхностных слоях полимеров можно судить, анализируя спектры поглощения инфракрасного излучения в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Такие спектры были получены для образцов до и после исследования в Нанолюминографе (рис. 5). Видно, что на спектре поглощения после воздействия плазмы не возникает каких-либо дополнительных полос поглощения и не меняется интенсивность обычно присутствующих полос, которые относятся к концевым метильным группам CH_3 , карбонильным $\text{C}=\text{O}$ и группам с двойной связью $\text{C}=\text{C}$. На рис. 5 представлены части спектров поглощения в диапазоне волновых чисел, соответствующих колебаниям этих групп: полоса поглощения при 1380 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям концевых метильных групп, по изменению интенсивности которой можно судить о деструкции материала; полоса поглощения при 1720 см^{-1} соответствует валентным колебаниям ненасыщенных карбонильных групп, которые появляются в случае окисления полиэтилена. Как следует из приведенных ИК спектров, интенсивность этих полос в пределах чувствительности ИК спектрометра не возросла после замораживания и активирования образцов плазмой в течение 1 с в Нанолюминографе. Можно сделать вывод, что при использовании режимов активирования поверхностных слоев СВМПЭ в Нанолюминографе не происходит химической модификации поверхности полимера.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследование поверхности полимеров с помощью нового исследовательского прибора Нанолюминографа, в котором для возбуждения поверхности используется низкотемпературная маломощная плазма, не приводит к заметной модификации исследуемой поверхности.

2. Найдено, что температуры люминесцентных пиков, которые, как полагают, соответствуют релаксационным переходам на поверхности, зависят от условий кристаллизации полимера.

3. Показано, что изменение условий кристаллизации приводит к изменению соотношения молекулярных сегментов с различной степенью свернутости в неупорядоченных областях ламелей в приповерхностных слоях полиэтилена, которое проявляется в числе и интенсивности пиков на кривых свечения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калачев А.А., Блашенков Н.М., Иванов Ю.П. и др. // Патент РФ № 2112650, 2003.
2. Калачев А.А., Блашенков Н.М. и др. // Измерительная техника. – 2005. – № 8. – С. 28.
3. Даниэльс Ф., Бойд Ч., Саундерс Д. // Успехи физ. наук. – 1953. – 51, № 10. – С. 271.
4. Луцик Ч.Б. // Докл. АН СССР. – 1955. – 101, № 4. – С. 641.

5. Никольский В.Г., Бубен Н.Я. // Докл. АН СССР. – 1960. – **134**, № 1. – С. 134.
6. Никольский В.Г., Точин В.А., Бубен Н.Я. // Физика твердого тела. – 1963. – **5**, № 5. – С. 2248.
7. Partridge R.H. // J. Pol. Sci. Part A. – 1965. – **3**, N 8. – P. 2817.
8. Bousted I.A., Charlesby A. // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1970. – **316**, N 1525. – P. 291.
9. Zlatkevich L. Radiothermoluminescence and Transitions in Polymers. – New York: Springer-Verlag, 1989.
10. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермомлюминесценция полимеров. – Л.: Химия, 1991.
11. Никольский В.Г., Бубен Н.Я. // Высокомолекуляр. соединения. – 1962. – **4**, № 6. – С. 922.
12. Аулов В.А., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А., Каргин В.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1970. – **14**, № 4. – С. 757.
13. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П. и др. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. – М.: Наука, 1982.
14. Никольский В.Г., Бурков Г.И. // Химия высоких энергий. – 1971. – **5**, № 5. – С. 416.
15. Markiewicz A., Fleming R.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1988. – **21**, N 2. – P. 349.
16. Осинцева Л.А., Златкевич Л.Ю. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1974. – **16**, № 2. – С. 340.
17. Аулов В.А., Зубов Ю.А. и др. // Докл. АН СССР. – 1975. – **222**, № 1. – С. 136.
18. Вонсяцкий В.А., Мамуня Е.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1971. – **13**, № 9. – С. 2164.
19. Вонсяцкий В.А., Боярский Г.Я. Радиотермомлюминесценция полимеров. // Новые методы исследования полимеров. – Киев: Наукова думка, 1975. – С. 169 – 191.
20. Никольский В.Г., Василец В.Н., Кююмджи Э.С. и др. // Гос. Ком. СССР по делам изобретений и открытий. Авт. свид. № 807779.
21. Kalachev A.A., Lobanov S.Yu., Lebedeva T.L., Plate N.A. // Appl. Surface Sci. – 1993. – **70/71**. – P. 295.
22. Пономарев А.Н., Василец В.Н. // Хим. выс. энергий. – 1981. – **15**, № 1. – С. 77.
23. Калачев А.А., Клушина Т.А., Шапиро А.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1987. – **29**, № 1. – С. 179.
24. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты. – М.: Мир, 1976.
25. Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1985. – **27**, № 4. – С. 771.
26. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марихин В.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1983. – **25**, № 4. – С. 693.
27. Fleming R.J. // J. Thermal Anal. – 1990. – **36**, N 1. – P. 331.
28. Цветков В.Н., Френкель С.Я., Эскин В.Е. Структура макромолекул в растворах. – М.: Химия, 1964.
29. Бартенев Г.М., Алигулиев Р.М., Хитеева Д.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1981. – **23**, № 9. – С. 2003.
30. Бойко Ю.М., Гольдман А.Я. // Механика композитных материалов. – 1990. – № 1. – С. 24.
31. Meunier M., Quirke N. // J. Chem. Phys. – 2000 – **113**, N 1. – P. 369.
32. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л.: Химия, 1990.
33. O'Reilly J.M. // J. Appl. Phys. – 1977. – **48**, N 10. – P. 4043.
34. Аулов В.А., Щербина М.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2004. – **46**, № 6. – С. 1005.