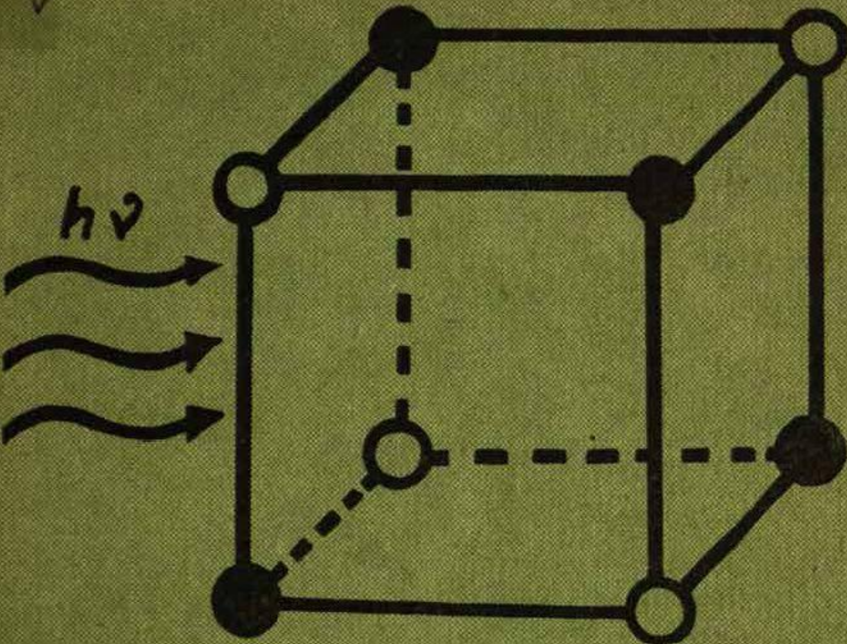
166.



УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

142

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЛАТВИЙСКОЙ ССР

ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕТРА СТУЧКИ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки
том 166

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Latvijas
Universitātes
BIBLIOTĒKA

59

LVU izdevumu
arhīvs

РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ОТДЕЛ ЛГУ ИМ. ПЕТРА СТУЧКИ
РИГА 1972

Данный сборник содержит результаты научных работ сотрудников кафедры физической химии химического факультета Латвийского государственного университета им. П. Стучки, законченных в 1971 г.

Основным направлением для всех работ, представленных в сборнике, является изучение физико-химических свойств ряда конденсированных систем, как неорганических (окислы, полупроводниковые материалы, щелочногалоидные кристаллы), так и органических (полимеры, древесина). Исследования проведены с целью улучшения технологических свойств этих систем и разработки новых экспериментальных методов.

Две статьи данного сборника посвящены изучению структуры новых полупроводниковых материалов — теллуридов свинца и олова методом ядерного гамма-резонанса.

В отдельных статьях рассматриваются эффекты передачи энергии возбуждения как в растворах, так и в твердых системах с адсорбированным слоем, рассматриваются новые методы исследования структуры щелочногалоидных кристаллов (химическое травление, диффузия меченного газа).

Серия статей посвящены исследованию свойств облученной полиэтиленовой пленки, технологии ее получения.

Влияние влаги на технологические свойства полимеров рассматривается в ряде статей. Здесь, кроме рассмотренного механизма сорбции воды, даются также практические рекомендации по эксплуатации полимерных материалов во влажной атмосфере.

Сборник представляет интерес для научных работников, работающих в области физической и радиационной химии, для инженеров и студентов химических специальностей.

Редакционная коллегия:

Докт. хим. наук Бугаенко Л. Т. (отв. ред.), доц. Нейманис Э. А., ст. препод. Тиликс Ю. Е.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Латвийского государственного университета им. П. Стучки от 17 марта 1972 года.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одной из характерных черт современной техники является применение новых технологических материалов, обладающих ранее неизвестными свойствами. Во многих случаях, используя специальные методы обработки, такие новые, ранее неизвестные свойства можно придать и «старым», освоенным материалам. Характерным примером здесь является модификация полиэтилена, древесины, полупроводниковых материалов, и др. Наиболее перспективным направлением современного материаловедения является разработка способов и методов синтеза технологических материалов с заранее заданными свойствами. Успешное решение этих задач не мыслимо без глубоких знаний физико-химических свойств материалов, без оригинальных методов их исследования.

В последние годы на химическом факультете Латвийского государственного университета им. П. Стучки ведутся работы по исследованию физико-химических свойств и процессов в конденсированных системах как неорганической, так и органической природы. Предлагаемый вниманию читателей сборник статей «Физико-химические свойства конденсированных систем» отражает наиболее характерные результаты, полученные в этом направлении.

Все работы можно разделить на две части — исследование неорганических систем и исследование полимеров и древесины.

В двух работах А. А. Каукиса, А. А. Беккера, А. Н. Несмеянова и М. И. Ципина показана принципиальная возможность исследования структуры и свойств твердых растворов теллуро- и оловосодержащих полупроводниковых материалов, показаны направления для синтеза упорядоченных структур.

Новой и перспективной областью химической технологии является радиационный гетерогенный катализ, принципы которого сейчас разрабатываются во многих странах мира. В статье авторов К. И. Рубиной, У. А. Улманиса и Ю. Е. Тилика «Радиолиз метиленового синего, абсорбированного на поверхности окиси магния» показан эффект передачи абсорбированному слою части энергии, поглощенной в окиси магния.

Облучение твердых кристаллических систем ионизирующим излучением ведет к накоплению в системе значительной части энергии в виде радиационных дефектов. При разрушении кристаллической структуры растворением, эта энергия высвобождается в виде хемилюминесценции. До сих пор не был ясен вопрос о перераспределении этой энергии между различными компонентами раствора. В статье Я. А. Тетериса, Ю. Е. Авотиньша, Ю. Е. Тилика показана роль различных добавок в перераспределении энергии возбуждения в растворе.

Вопросы диффузии газов в кристаллических системах рассматриваются в статье Г. В. Леи, Ю. Е. Тилика, В. А. Готлиба и Т. С. Йиргены. Интересным эффектом здесь является исследованная авторами радиационная и фотостимулированная диффузия хлора в кристаллах хлористого натрия и калия.

При радиационной модификации кристаллических систем важным вопросом является метод определения радиационных макродефектов. Статья А. Я. Экманы и Э. А. Нейманиса посвящена подбору химических систем для травления облученных кристаллов.

Большое значение в последнее время приобретает использование модифицированных полимеров, в частности, облученного полиэтилена. Ряд ценных свойств — увеличенная термостабильность, механические свойства и т. д. делает этот материал незаменимым для ряда областей техники. Исследованию свойств облученной полиэтиленовой пленки, разработке оптимальной технологии ее получения посвящена серия статей авторов В. Я. Калькиса, Э. А. Нейманиса, У. Э. Браслиньша, Э. Л. Раевее, И. М. Карлсон и др.

Изменение технологических свойств ряда полимеров при сорбции влаги рассмотрены в двух статьях авторов А. П. Апиниса, И. Ф. Кайминя, А. Я. Галвановского, А. В. Буйва и др. Полученные результаты важны для правильной интерпретации механических, термических и др. свойств полимеров.

Актуальному вопросу усовершенствования свойств древесины посвящены работы авторов И. М. Карлсон и К. П. Швалбе. Полученные результаты по химической модификации древесины имеют большое практическое значение.

В заключение авторы выражают надежду, что представленные статьи в какой-то мере помогут решить нужные народному хозяйству вопросы, дадут направления для дальнейших исследований материалов. Авторы заранее благодарят за все присланные критические замечания.

УДК 535.378.2

Ю. Е. Тиликс, Г. В. Лея, В. И. Готлиб, Т. С. Ииргена

ДИФФУЗИЯ СВОБОДНОГО ГАЛОГЕНА В НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ

Методом радиоактивных индикаторов исследовалась диффузия газообразного галогена (Cl_2, J_2), в монокристаллах NaCl, KCl, KBr при нагревании, облучении ультрафиолетовым светом и γ-квантами. Показано протекание радиационностимулированной диффузии (РСД) и фотостимулированной диффузии (ФСД) в этих условиях. Выдвинута гипотеза об атомарном галогене как диффундирующей частице.

Газовыделение при любом процессе разложения твердых неорганических соединений (термолиз, фотолиз, радиолиз) наиболее полно характеризует параметры диффузии образующихся газов. При этом диффузия является лимитирующей стадией, определяющей суммарную скорость газовыделения [1—4].

Диффузия является структурно-чувствительным свойством и по ее параметрам можно судить о структурных и примесных дефектах твердого тела.

В щелочногалоидных соединениях (ЩГС) до сих пор исследовалась, главным образом, диффузия как собственных, так и примесных ионов [см. например, 5, 6]. Исследования по диффузии газов малочисленны и касаются, в основном, диффузии трития [7, 8] и инертных газов [9, 10]. В работах [11, 12] исследовалась диффузия HCl и Cl_2 в NaCl, причем интерпретация результатов проводилась с учетом изотопного обмена на поверхности. В ряде работ было показано наличие радиационно-стимулированной диффузии (РСД) в ионных соединениях [13, 14].

Целью данной работы являлось определение основных параметров диффузии свободного галогена в ряде ЩГС.

Экспериментальная часть

Процесс диффузии свободного галогена в ЩГК нами исследовался в направлении газовая фаза — кристалл.

Монокристаллы различных ЩГК, размерами 10×10×10 мм, помещались в кварцевые ампулы, которые после заполнения соответствующим галогеном запаивались. Использовались радиоактивные изотопы Cl^{36} и J^{131}. Давление газа в ампуле составляло ~ 2 *атм*. Меченый йод вносился в твердом виде. При исследовании диффузии ионов галогена [Cl^-], на поверхность кристаллов наносился тонкий слой соответствующего меченного галогенида методом вакуумного распыления. Процесс диффузии изучался в широком температурном интервале (точность регулирования нагрева $\pm 5°$ C), при γ-облучении (источник Co^{60}, мощность дозы — 1 *Мрад/час,* температура облучения 35° C), при облучении УФ светом лампы ПРК-2, имеющей сплошной спектр с максимумом при 365 нм и температурой облучения 35° C.

Диффузионные профили $I=f(x)$ определялись снятием слоев с определенной грани кристалла методом последовательного растворения в абсолютном этиловом спирте. Толщина слоя определялась путем взвешивания кристалла (с точностью $\pm 0{,}1$ *мг*) до и после растворения. Активность измерялась β-светчиком СИ-2Б с точностью $\pm 3\%$. В отдельных экспериментах были определены коэффициенты поглощения β-излучения Cl^{36} и J^{131} в соответствующих монокристаллах. Расчеты коэффициентов диффузии проводились на ЭВМ «GE-400». Использовалось преобразованное уравнение Фика для диффузии β-излучателя из постоянного источника в полуограниченное тело

$$\left(\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n} \right) = \text{const erfc} \frac{x^2}{4Dt}, \qquad (1)$$

где: μ — линейный коэффициент поглощения излучения в материале образца, *см*$^{-1}$;

I_n — интегральная активность образца, (*имп/сек*) после снятия слоя толщиной x;

D — коэффициент диффузии, *см*^{2}*/сек*;

t — время диффузии, *сек*.

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель при термической диффузии рассчитывались по уравнению:

$$D = D_0 exp - \frac{E}{kT} \qquad (2)$$

где: E — энергия активации в эв.;

T — температура отжига.

Результаты и обсуждение результатов

При нагреве запаянных ампул, содержащих кристалл и меченный молекулярный галоген, наблюдалась диффузия последнего в кристалл на довольно значительные глубины. Пример диффузионной кривой показан на рис. 1 а.

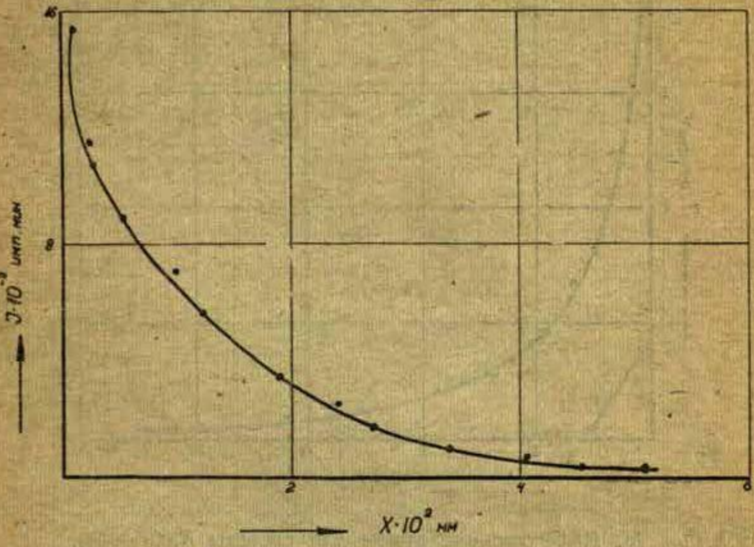


Рис. 1а. Диффузионная кривая для системы $NaCl-Cl_2$: (при термостимулированной диффузии, $T_{\text{нагр.}}=650°$ С. $t_{\text{нагр.}}=4$ часа).

Подобные кривые были получены и для других *ЩГС* и X_2, а так же и для экспериментов по диффузии меченого галогенидиона, нанесенного на поверхность кристалла. Без нагревания диффузия в кристалле не наблюдалась, в этом случае происходила только абсорбция и изотопный обмен на поверхности, глубина проникновения меченного галогена составляла несколько микрон. Диффузионные профили при этом имели плато на начальном участке кривой. Изотогный обмен наблюдался и для системы $KBr - Cl_2^{36}$, сопровождавшийся выделением Br_2 в газовую фазу. При одинаковых условиях диффузии (давление Cl_2 в ампуле, температура и время нагрева) глубина проникновения меченого галогена возрастала в ряду NaCl, KCl, KBr. При длительном нагревании кристалла

NaCl в атмосфере Cl_2 удалось получить глубину диффузии до 300 μ. Растворение такого кристалла в 5% растворе KJ показало наличие свободного Cl_2. Нами впервые наблюдалась диффузия X_2 для систем MeX — X_2 под облучением γ-квантами, а также УФ-светом.

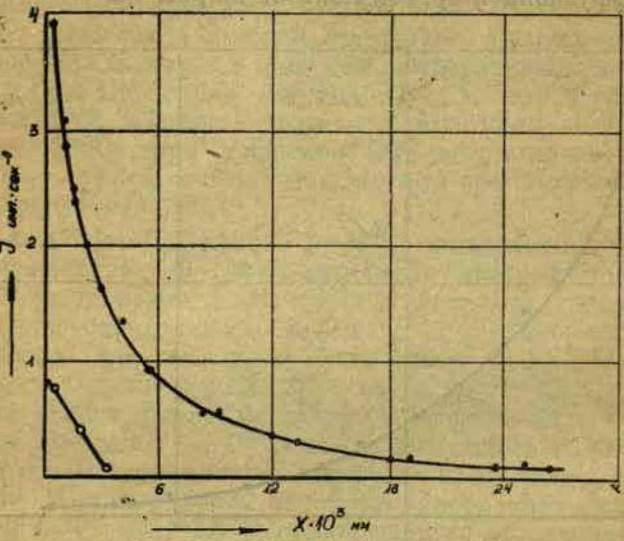


Рис. 1б. Диффузионные кривы для системы $NaCl - Cl_2$:
(при фотостимулированной диффузии: — кристалл, облученный УФ-светом, 8 часов, O — контрольный, неосвещенный кристалл).

Полученные результаты и литературные данные показаны в таблицах 1 и 2 и на рисунках 2 и 3.

Сравнивая параметры диффузии для систем MeX — X_2 и MeX — X^- [14, 15, 17], видно, что они резко различны при одинаковых условиях диффузии. Так, диффузия X^- характеризуется малыми коэффициентами диффузии и большими энергиями активации. Это, а также наличие в диффузионном слое свободного галогена, позволяет исключить X^- как промежуточную диффундирующую частицу для системы MeX — X_2. Известно, что диффузия анионов в ЩГК проходит, в основном, по вакансионному механизму и требует энергии активации порядка 2 *эв*. Энергия активации для диффузии атомарного галогена, рассчитанная теоретически, составляет 0,45 *эв* [16], для молекулярного галогена данные отсутствуют. По аналогии с инертными газами можно ориентировочно принимать

Таблица 1.

Диффузия меченных X^- и X_2 в некоторых ЩГС

№№ п/п	Кристалл	Диф. агент	Диффузионные условия	D $см^2/сек$	Литература
1.	NaCl ад. окр.	Cl_2	нагрев 683° К	$0{,}2\ 10^{-8}$	—
2.	NaCl ад. окр.	Cl_2	„ 723° К	$0{,}2\ 10^{-8}$	—
3.	NaCl ад. окр.	Cl_2	„ 823° К	$0{,}4\ 10^{-7}$	—
4.	NaCl ад. окр.	Cl_2	„ 873° К	$0{,}7\ 10^{-7}$	—
5.	KCl ад. окр.	Cl_2	„ 573° К	$0{,}1\ 10^{-8}$	—
6.	KCl ад. окр.	Cl_2	„ 783° К	$0{,}1\ 10^{-7}$	—
7.	KBr	Cl_2	„ 923° К	$0{,}7\ 10^{-6}$	—
8.	KBr	Cl_2	„ 823° К	$0{,}5\ 10^{-6}$	—
9.	NaCl	Cl^-	облуч. 808 Мрад 300° К	10^{-11}	[14]
10.	KCl	Cl^-	облуч. 200 Мрад 300° К	$8{,}0\ 10^{-13}$	—
11.	KCl	Cl^-	облуч. 382 Мрад 300° К	$8{,}3\ 10^{-13}$	—
12.	KCl	Cl^-	облуч. 592 Мрад 300° К	$9{,}0\ 10^{-13}$	—
13.	KCl	Cl_2	облуч. 111 Мрад 300° К	$9{,}3\ 10^{-12}$	—
14.	NaCl	Cl^-	нагрев 873° К	$0{,}73\ 10^{-10}$	[15]
15.	NaCl	Cl^-	„ 643° К	$0{,}75\ 10^{-13}$	[15]
16.	KCl	Cl^-	„ 873° К	$7{,}0\ 10^{-11}$	[17]
17.	KCl	Cl^-	„ 773° К	$9{,}0\ 10^{-12}$	[17]
18.	NaCl	Cl_2	УФ-свет 8 ч. 308° К	$0{,}72\ 10^{-8}$	—

Таблица 2

Энергии активации различных диффузионных процессов в ЩГК

№№ п/п	Диф. агент	Условия диф. °К	Энергия активации эв			Предэкспоненциальный множитель D_0	
			NaCl	KCl	KBr	NaCl	KCl
1.	Cl_2	573÷723	1,1±0,1	0,9 0,1	0,25	$3{,}5\ 10^{-8}$	$5{,}6\ 10^{-7}$
2.	Cl_2	723÷873	1,8 0,1	1,4 0,1	—	$2{,}5\ 10^{-7}$	$1{,}0\ 10^{-6}$
3.	Cl^-	833÷933	2,2[15]	2,12[14]	—	—	—
4.	Cl^0	700	0,45[16]	—	—	—	—
5.	Ar	603÷773	—	0,6[10]	0,36[10]	—	—
6.	J_2	673÷873	1,3 0,3	0,9 0,3	—	—	—
7.	Ar	773÷973	—	2,4[10]	1,4[10]	—	—

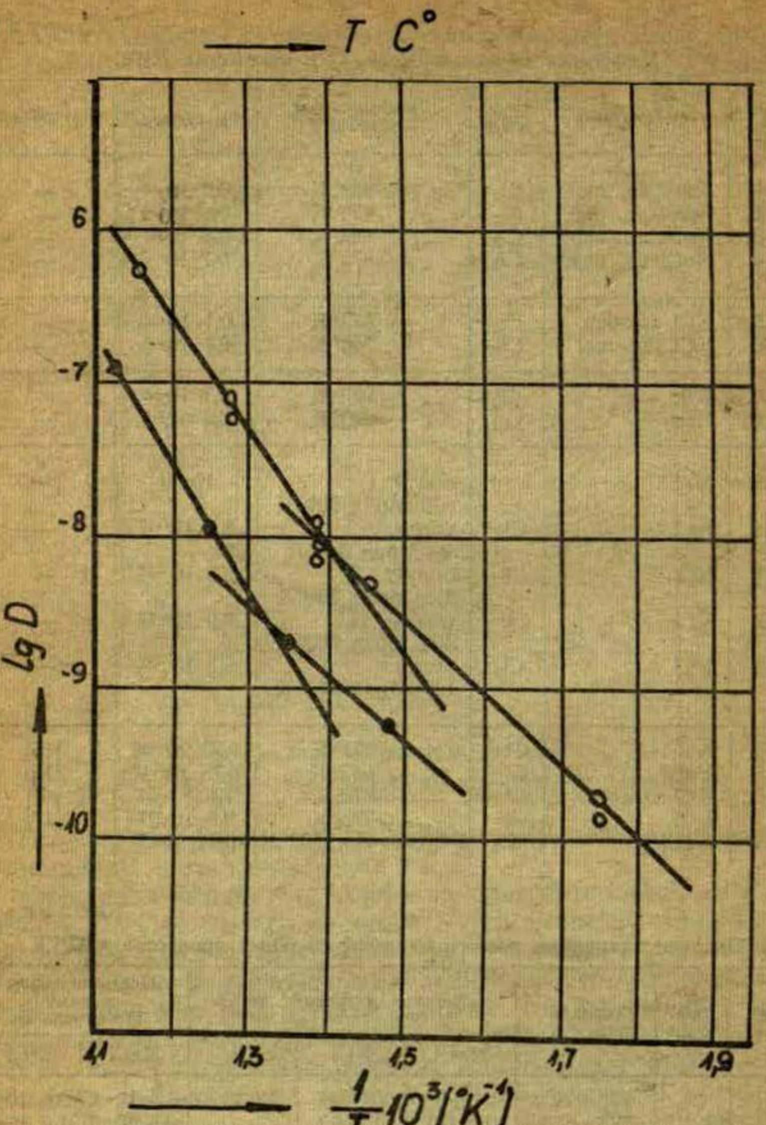


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от температуры:
● — для системы $NaCl - Cl_2^{36}$; ○ — для системы $KCl - Cl_2^{36}$.

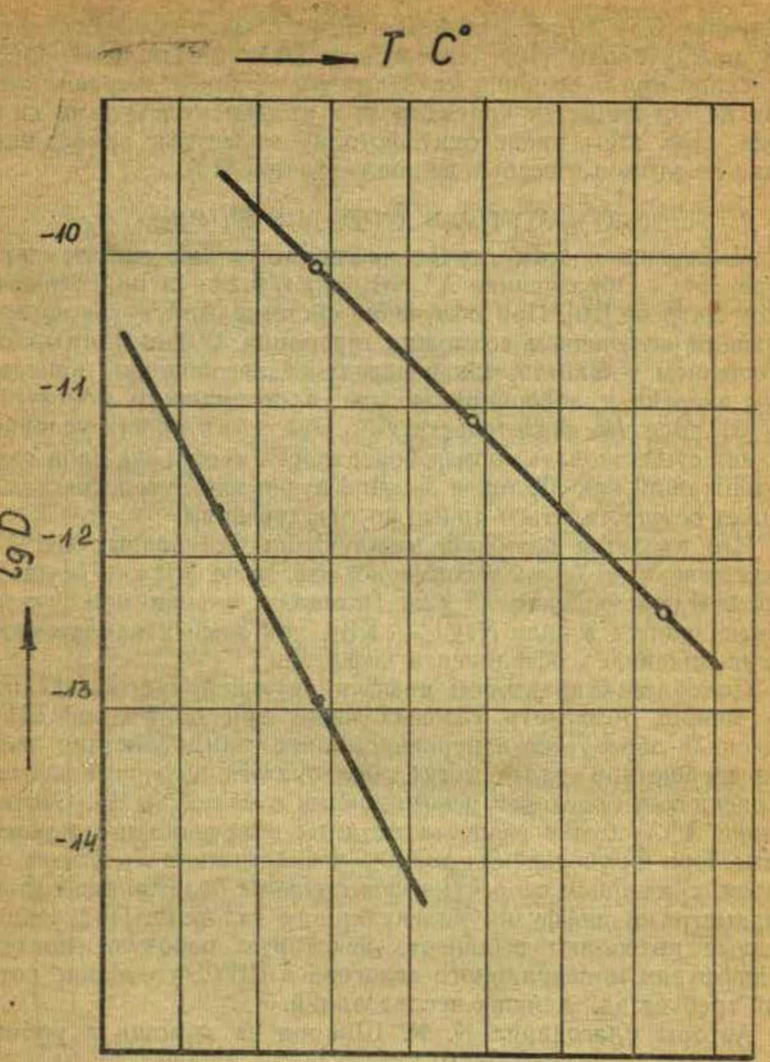


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии от температуры:
● — для системы NaCl — J_2^{131}; О— для системы KCl — J_2^{131}.

величину 0,5÷2,0 эв. Диффузия газов обычно осуществляется по междуузлиям [18]. Интересным является наличие ФСД, особенно при освещении квантами света, такой энергии, которая не поглощается кристаллом, а только молекулами галогена. При этом происходит фотолиз молекулы, приводящий один из атомов в возбужденное состояние [19].

$$X_2 \xrightarrow{h\nu} X_2(^3\Pi_0) \rightarrow X^0(^2P_{3/2}) + X^0(^2P_{1/2})$$

Диффузия в этом случае наблюдается уже при температуре 35° С. Образование X^0 возможно также и при термическом нагреве [20]. При облучении системы МеХ — X_2 ионизирующим излучением возможна генерация X^0 как прямым поглощением γ-квантов, так и передачей поглощенной кристаллом энергии к абсорбированным на поверхности молекулам X_2 [21]. Все это свидетельствует о том, что в наших условиях может существовать вблизи поверхности кристалла слой газа, содержащий как X^0, так и X_2. Диффузия их внутри кристалла может осуществляться прямо по междуузлиям.

Что касается размеров междуузлия для разных ЩГС и размеров X^0 и X_2, то несомненно, что легче должно осуществляться перемещение X^0 [22]. Площадь сечения междуузлия увеличивается в ряду NaCl — KBr, как нами и наблюдалось по увеличению коэффициента диффузии.

Подобным характером диффундирующей частице X^0 или X_2 можно объяснить газовыделение при облучении ЩГС. Здесь X^0 образуется в первичном акте взаимодействия квантов с решеткой, далее могут образоваться дырочные центры окраски или произойти рекомбинация в молекулы X_2. Соотношение X^0/X_2 будет зависеть от дозы облучения и мощности дозы. При их увеличении должна возрасти доля X_2. Таким образом, суммарная скорость газовыделения будет определяться параметрами диффузии молекулярного галогена. Полученные данные позволяют выдвигать некоторую рабочую гипотезу о диффузии молекулярного галогена в ЩГС, уточнение которой требует дальнейших исследований.

Авторы благодарят К. К. Шварца за помощь в работе.

Выводы

1. Показано, что диффузия из газовой фазы в монокристалл ЩГС осуществляется посредством незаряженной частицы, которой может быть X^0 или X_2, получены значения коэффициентов диффузии.

2. Показано протекание в системе MeX — X_2 радиационно-стимулированной и фотостимулированной диффузии.

Поступило 15. V 1971.

Литература

1. К. К. Шварц, Ю. Е. Тиликс, Д. К. Тоне. В сб.: Радиационная физика, IV, Рига, 1966, с. 57.
2. Р. И. Дидык, Ю. В. Карпов, З. В. Стасюк, Н. А. Цаль. ФТТ, **12**, 3629 (1970).
3. T. N. Rhodin, P. W. Palmberg, C. J. Todd. Report 956, Cornell University, New-York, 1968.
4. С. В. Стародубцев, И. М. Блаунштейн. В сб.: Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., 1962, с. 683.
5. Ч. Б. Лущик. Тр. ИФА, АН ЭССР, **1**, 33, 1955.
6. А. Н. Мурин, С. И. Банасевич, Ю. С. Грушко. ФТТ, **3**, 2427, 1961.
7. Э. Л. Андроникашвили, Т. В. Цецхладзе, Э. Е. Тимофеева. Труды юбилейной сессии ИФ АН ГССР. Тбилиси, 1968, с. 73.
8. H. Kohens, W. S. Dithorns. Phys. Stat. Solids, **9**, 251, 1965.
9. P. P. Pronko, H. R. Krouse. J. Appl. Phys., **39**, 5515, 1968.
10. A. H. Richter, K. E. Zimen. Z. Naturforschung, **20B**, 66 6, 1965.
11. L. Harrison, J. Morrison. J. Phys. Chem., **62**, 372, 1958.
12. L. Harrison, J. Hoodless, J. Morrison. Disc. Far. Soc., **28**, 103, 1958.
13. А. В. Кив, Ф. Т. Умаров. В сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Киев, 1967, с. 88.
14. В. В. Готлиб, К. К. Шварц, В. А. Трофимов. Изв. АН ЛССР, сер. физмат, **6**, 32, 1970.
15. L. G. Harrison, J. A. Morrison, K. Rudham. Trans. Farad. Soc., **54**, 106, 1958.
16. R. Hatcher, G. J. Dienes. Phys. Rev., **124**, 126, 1961.
17. R. G. Fuller. Phys. Rev., **2**, 142, 1966.
18. D. Mapother, H. W. Croks, R. Manser. J. Phys. Chem., **18**, 1231, 1950.
19. Д. Калверт, Д. Питс. Фотохимия. М., «Мир», 1968, с. 181.
20. K. H. Geib. Ergeb. exakt Naturwiss., **15**, 44, 1936.
21. G. M. Zhabrova, V. I. Vladimirova, B. M. Kadenatsi, U. B. Kazanski, G. B. Parriski. Journ. of Catalysis, 6, 411, 1966.
22. Д. И. Вайсбурд. Действие излучения на свойства материалов. Новосибирск, 1963, с. 68.

DIFFUSIONS OF MOLECULAR HALOGEN IN SOME ALKALI HALIDE CRYSTALS

J. Tiliks, G. Leja, T. Jirgena, V. Gotlibs

Summary

Diffusion of molecular halogen in alkali halide crystals KCl, NaCl, KBr was investigated, using the method of radioactive indicators. It was found that the diffusion is due to migration of uncharged form of halogen (X^0 or X_2). It was shown that radiation and foto-induced diffusion of halogen takes place in alkali halide compounds.

УДК-546.623.36.

К. И. Рубина, У. А. Улманис, Ю. Е. Тиликс

РАДИОЛИЗ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО, АДСОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСИ МАГНИЯ

Исследовалось разложение метиленового синего (МС), адсорбированного на поверхности порошкообразной окиси магния. Показано, что в этих условиях радиолиз МС протекает с большей эффективностью. Полученные данные свидетельствуют о том, что в этих условиях происходит передача энергии от окиси магния к адсорбированному на ней МС.

Исследование радиационно-химических процессов в окислах металлов, в том числе и в окиси магния, имеет большое значение для изучения химии диэлектриков, механизма различных поверхностных процессов, связи между процессами на поверхности и в объеме. В ряде работ показано большое влияние, оказываемое поверхностным состоянием окислов на протекание объемных радиационно-химических процессов [1—3]. Механизм этого влияния по имеющимся теориям сводится к созданию поверхностных примесных уровней и перераспределению энергии между адсорбентом и адсорбатом [4—6]. В качестве адсорбатов использовались газы, жидкости и твердые вещества [2, 5, 6—8]. В результате такого перераспределения энергии обычно повышается скорость радиолиза в адсорбированном слое. Для окиси магния этот эффект продемонстрирован в случае адсорбции газов и жидкостей (O_2, H_2, азоэтан и др.) [7—10].

Исследование радиолиза в адсорбированном слое позволяет судить об эффекте передачи энергии и об объемных изменениях в адсорбенте. Для этих целей удобными объектами являются различные органические красители, являющиеся своеобразными химическими «поверхностными зондами».

В данной работе исследовалось разложение МС, адсорбированного на поверхности окиси магния.

Методика эксперимента

В работе использовалась окись магния марки «чда», $S=9{,}23$ *м²/г*, подвергавшаяся предварительному прогреву при 200° С в течение суток.

Для нанесения МС на поверхность порошка применялась сорбция из водного раствора. Снималась изотерма адсорбции МС на окиси магния при комнатной температуре в интервале концентраций раствора 10^{-6} — 10^{-3} *моль/л*. Количество адсорбированного красителя на высушенных порошках определялось по спектрам отражения на СФ-14, $\lambda=655$ нм (см. рис. 1, кривая 1).

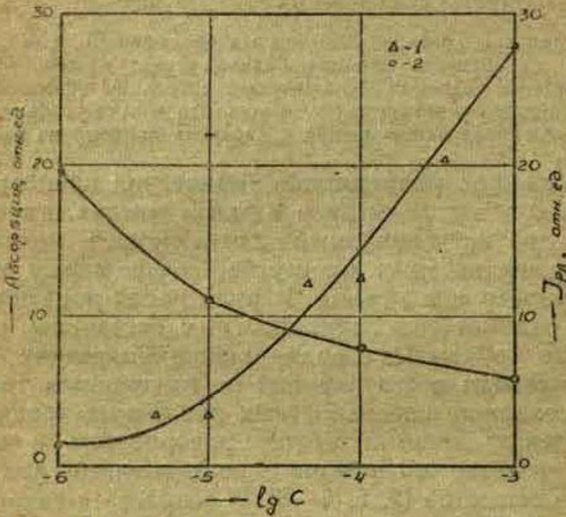


Рис. 1. Изотерма адсорбции метиленового синего на поверхности окиси магния (кривая 1) и кривая гашения рентгенолюминесценции окиси магния с адсорбированным на ней метиленовым синим (кривая 2).

Как известно, плато на изотерме адсорбции (соответствующее в данном случае концентрациям, близким к 10^{-5} *моль/л*) указывает на насыщение мономолекулярного слоя адсорбата. Образцы окиси магния с нанесенным мономолекулярным слоем МС использовались для дальнейших исследований.

Облучение проводилось на источнике гамма-излучение Co^{60}, $P=0{,}8$ *Мрад/час*, температура 35° С. Максимальная доза — 100 *Мрад*.

Параллельно проводилось радиолитическое разложение порошка чистого МС. Образцы облучались в запаянных ампулах в присутствии воздуха.

Степень разложения в адсорбированном состоянии определялась по спектрам отражения. Гомогенное разложение исследовалось по спектрам поглощения растворов МС на СФ-4А, $\lambda=655$ *нм*, $\varepsilon=10^4$ *моль*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ *л*.

Исследовалось также гашение рентгенолюминесценции окиси магния с покрытием (МС) на УРС-55, ФЭУ-37.

Результаты и обсуждение результатов

Исследование десорбции МС с поверхности окиси магния при нагревании подтвердило, что имеет место химическая адсорбция, что по данным [6] служит предпосылкой передачи энергии от адсорбента к адсорбату.

В ходе работы проводилась сравнительная оценка разложения чистого МС и адсорбированного на окиси магния (рис. 2).

Как видно из рис. 2, при одних и тех же дозах разложение МС в адсорбированном состоянии идет более интенсивно. В гомогенном состоянии характер разложения близок к линейному, радиационно-химический выход около 0,3, а в адсорбированном — первая стадия разложения характеризуется большей скоростью, причем при дозе порядка 70 *Мрад* разложение происходит практически полностью, тогда как в гомогенном состоянии при той же величине дозы происходит разложение только на 20%.

Как известно из [11], радиолиз МС в присутствии кислорода приводит к необратимому его окислению, т. е. к неокрашенной лейкоформе. В настоящее время отсутствуют точные данные о механизме радиолиза чистого МС. Тем не менее, предполагается, что его разложение может идти через образование или возбужденных молекул, или заряженных состояний. В обоих случаях первичные продукты радиолиза могут окисляться кислородом воздуха.

Предварительные эксперименты показали, что образование стабильных продуктов радиолиза в чистой окиси магния — процесс малоэффективный ($G=10^{-4}$). Это свидетельствует

Latvijas Universitātes BIBLIOTĒKA

о том, что поглощенная энергия в окиси магния трансформируется в основном в возбужденные состояния, которые дезактивируются через излучательные переходы. При наличии на поверхности хемосорбированного вещества энергия этих возбужденных состояний переходит к адсорбату, вызывая разложение последнего. При этом должно наблюдаться тушение радиолюминесценции, свойственной окиси магния без адсорбата.

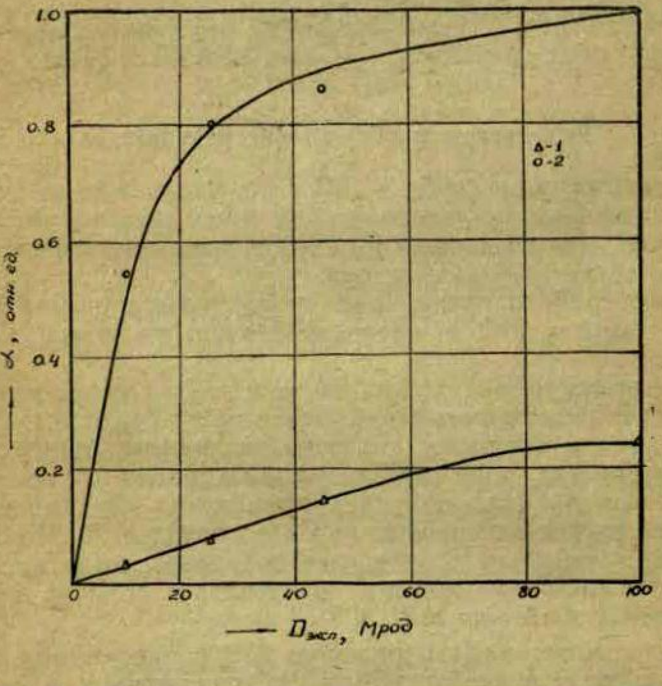


Рис. 2. Степень разложения метиленового синего (1) и метиленового синего, адсорбированного на поверхности окиси магния (2) в зависимости от дозы облучения.

Этот эффект нами наблюдался при изучении рентгенолюминесценции образцов чистой окиси магния и окиси магния с покрытием (см. кривая 2, рис. 1).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об эффекте передачи энергии, поглощенной адсорбентом, к адсорбированному слою. Пока нельзя судить о механизме передачи энергии (передача зарядов или возбужденных состояний), так как оба приводят к одинаковым результатам.

Применение органических красителей в качестве адсорбатов может дать информацию о механизме процесса передачи энергии при условии варьирования красителей с разной областью поглощения и с различными химическими свойствами. Одновременное изучение объемных продуктов радиолиза адсорбента позволит выяснить связь между объемными и поверхностными процессами.

Выводы

1. Разработана методика по изучению радиационно-химических процессов на поверхности окислов с использованием адсорбированных органических красителей.

2. Показан эффект передачи энергии, поглощенной окисью магния в результате облучения, от окиси магния к адсорбированному на ее поверхности метиленовому синему.

Поступило 17 V 1971

Литература

1. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз, ИЛ, 1962.
2. J. Rabe, G. Joppien, Z. Naturforsch., 24a, 796, 1969.
3. R. J. Kokes, J. Phys. Chem., 66, 99, 1962.
4. J. Rabe, B. Rabe, A. Allen, J. Phys. Chem., 70, 1098, 1966.
5. H. W. Kohn, J. Phys. Chem., 68, 3129, 1964.
6. Г. М. Жаброва, А. А. Гезалов. Проблемы кинетики и катализа, XIV, 242, 1970.
7. О. В. Крылов, З. А. Минакова, И. И. Третьяков, Е. А. Фокина Кинетика и катализ, VI, 128, 1965.
8. R. L. Nelson, A. J. Tench, B. J. Harmsworth, Trans. Far. Soc., 63, 1427, 1967.
9. А. А. Панкратов, ХВЭ, 4, 126, 1970.
10. J. Rabe, B. Rabe, A. Allen, J. Phys. Chem., 86, 3887, 1964.
11. Р. Своллоу. Радиационная химия органических соединений. М., ИЛ, 1965, с. 135.

THE RADIOLYSIS OF THE METHYLEN — BLUE ADSORBED ON THE SURFACE OF THE MAGNESIUM OXIDE

K. Rubina, U. Ulmanis, J. Tiliks.

Summary

1. It has been found the methods of the investigation the irradiation-chemical processes on the surface of oxides using the adsorbed indicators.

2. It was been shown the effect of energy transfer from oxides to the adsorbed methylen-blue.

УДК 535.378.2

Ч *Я. А. Тетерис, Ю. Э. Авотиньш, Ю. Е. Тиликс*

ВЛИЯНИЕ ИОНА ЙОДА НА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ ВОДНОГО РАСТВОРА НАФТИОНАТА НАТРИЯ

Исследовалось влияние иона йода на фотолюминесценцию (ФЛ) водного раствора нафтионата натрия. Показано, что уменьшение выхода ФЛ обусловлено конкуренцией между активатором и тушителем за захват квантов. Передача энергии с возбужденной молекулы активатора иону йода не происходит.

Впервые тушащее действие некоторых солей, в особенности галоидов, на флуоресценцию растворов красителей было обнаружено Стоксом [1]. Влияние разных посторонних веществ на флуоресценцию рассмотрено во многих работах, см. напр. [2—4].

В широком смысле слова под тушением понимают любые процессы дезактивации, являющиеся результатом взаимодействия возбужденных молекул с компонентами систем. Константа тушения таких процессов определяется формулой Штерна-Фольмера [5]. Роллефсон и Стаутон [6] для водного раствора нафтионата натрия и J^- нашли константу тушения $\kappa=0{,}42$.

Целью настоящей работы является выяснение вопроса о том, происходит ли тушение флуоресценции нафтионата натрия ионом йода.

Методика эксперимента

Блок-схема установки исследования фотолюминисценции показана на рис. 1.

Источником УФ света служит ртутная лампа сверхвысокого давления СВД-120. Для получения монохроматического пучка света использовался спектрофотометр СФ-4А. Раствор заливался в кювете с кварцевыми окошками. Люминесценция регистрируется ФЭУ-39, питание которого осуществлялось от высоковольтного стабилизатора ВС-22. Ток с ФЭУ измерялся микроамперметром М-95.

Применяли трижды перегнанную в кварцевой аппаратуре воду. Все применяемые в работе реагенты были марки «чда».

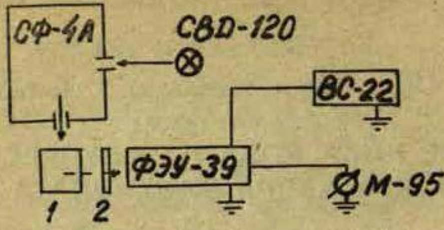


Рис. 1. Блок-схема установки ФЛ:

1 — кювета, *2* — светофильтр.

Для исследования влияния O_2 на ФЛ использовали аргон и кислород чистоты «А». Оптические спектры измерялись на спектрофотометре СФ-4А.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния иона J^- на ФЛ водного раствора нафтионата натрия показывает, что тушащие свойства J^- зависят от длины волны возбуждающего света (рис. 2).

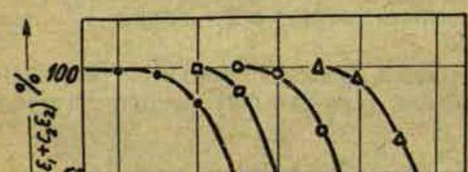


Рис. 2. Влияние J^- на выход ФЛ нафтионата натрия ($c=4,3\cdot10^{-5}$ м). Выход ФЛ выражается в относительных единицах (при отсутствии тушителя принимается за 100%). Спектры поглощения нафтионата натрия и J^- показаны на рис. 3.

Для объяснения полученных данных рассмотрим следующие процессы, происходящие при фотовозбуждении водного раствора нафтионата натрия (А) и J^-:

Уравнение процесса:	Скорость процесса:	
$A + h\gamma \xrightarrow{k_1} A^*$	$V_1 = k_1 c_1 J_0$	(1)
$J^- + h\gamma \xrightarrow{k_2} (J^-)^*$	$V_2 = k_2 c_2 J_0$	(2)
$A^* \xrightarrow{k_3} A + h\gamma^1$	$V_3 = k_3[A^*]$	(3)
$A^* \xrightarrow{k_4} A + kT$	$V_4 = k_4[A^*]$	(4)
$(J^-)^* \xrightarrow{k_5} J^- + kT$	$V_5 = k_5[(J^-)^*]$	(5)

где звездочкой обозначено электронно-возбужденное состояние;

J_0 — интенсивность падающего света (эйнштейн/л·сек).

Приняты следующие обозначения концентрации:

$$[A] = c_1, \qquad [J^-] = c_2.$$

Процесс (3) характеризует флуоресценцию возбужденной молекулы активатора. Исследование показало, что O_2 не влияет на ФЛ нафтионата натрия — это позволяет предполагать, что не образуется возбужденное триплетное состояние, поскольку O_2 является эффектным тушителем последнего [2, 3]. Так как собственное свечение иона йода не наблю-

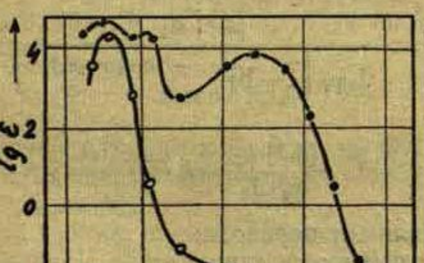


Рис. 3. **Спектры поглощения нафтионата натрия (·) и J^- (0).**

дается, то дезактивация $(J^-)^*$ возможна только переходом внутренней конверсии, т. е. процессом (5).

Скорость накопления [A*]:

$$\frac{d[A^*]}{dt}=V_1-V_3-V_4 \tag{6}$$

В стационарных условиях $d[A^*]/dt=0$ и, следовательно:

$$[A^*]\ (k_3+k_4)=V_1 \tag{7}$$

$$V_1=\frac{V_1}{V_1+V_2}J_a \tag{8}$$

где J_a — скорость поглощения света (эйнштейн/л·сек)

$$V_1=\frac{c_1\varepsilon_1}{c_1\varepsilon_1+c_2\varepsilon_2}\cdot J_0\cdot\left[1-10^{-l(c_1\varepsilon_1+c_2\varepsilon_2)}\right] \tag{9}$$

где l — длина кюветы в *см*;

ε_1 и ε_2 — молярный коэффициент поглощения для A и J^- при данной длине волны (л/моль·см).

Из уравнений (7) и (9) получаем:

$$\frac{c_1\varepsilon_1}{c_1\varepsilon_1+c_2\varepsilon_2}=\frac{[A^*]\ (k_3+k_4)}{J_0\left[1-10^{-l(c_1\varepsilon_1+c_2\varepsilon_2)}\right]} \tag{10}$$

$$k_3+k_4=\frac{k_3}{\varphi_0} \tag{11}$$

где φ_0 — квантовый выход активатора

$$\frac{c_1\varepsilon_1}{c_1\varepsilon_1+c_2\varepsilon_2}=\frac{[A^*]\ k_3}{J_0\varphi_0\left[1-10^{-l(c_1\varepsilon_1+c_2\varepsilon_2)}\right]} \tag{12}$$

Заменяем

$$\frac{[A^*]\ k_3}{\varphi_0\cdot J_0}=k\cdot Q$$

где k — коэффициент перехода;

Q — выход ФЛ в отн. единицах.

Окончательно получаем уравнение:

$$\frac{c_1\varepsilon_1}{c_1\varepsilon_1+c_2\varepsilon_2}=\frac{k\cdot Q}{1-10^{-l(c_1\varepsilon_1+c_2\varepsilon_2)}} \tag{13}$$

Расчеты показывают, что левая часть уравнения (13) хорошо описывает экспериментально полученные кривые (рис. 2). Таким образом, исключается процесс:

$$A^* + J^- \rightarrow A + (J^-)^*, \tag{14}$$

присутствие которого должно вызвать отклонения от уравнения (13).

Как известно, скорость передачи энергии обменно-резонансным механизмом ограничивается константой скорости диффузии, которая выражается уравнением Дебая [9]:

$$k_q = \frac{8\ RT}{3000\,\eta} \tag{15}$$

где η — вязкость растворителя.

Изменение вязкости раствора добавлением глицерина показало, что вязкость не влияет на кривые тушения. Это дополнительно доказывает, что процесс (14) отсутствует. Таким образом, можно утверждать, что ион йода не способен тушить возбужденное состояние нафтионата — Na. Уменьшение выхода ФЛ объясняется тем, что происходит конкуренция на захват квантов — процессы (1) и (2). При больших концентрациях J^- свет поглощается исключительно только ионами иода, таким образом, подавляя возбуждение нафтионата натрия. Здесь мы имеем эффект защиты активатора добавкой.

С энергической стороны вероятность процесса (14) очень мала. Как известно, вероятность передачи энергии пропорциональна перекрыванию спектров излучения донора (A^*) и поглощения акцептора (J^-) (10). Для нафтионата натрия $\lambda_{\text{исп}}^{\text{мах.}} \approx 450$ *нм*, а для J^- $\lambda_{\text{погл.}}^{\text{мах.}} \approx 225$ *нм*.

Авторы благодарят К. К. Шварца за постоянный интерес к работе.

Выводы

1. Исследование влияния иона йода на ФЛ нафтионата Na показало, что наблюдается уменьшение выхода ФЛ при нарастании концентрации J^-.

2. Показано, что не происходит передача энергии с возбужденной молекулы активатора иону тушителя.

3. Уменьшение выхода ФЛ объясняется конкуренцией между активатором и тушителем за захват квантов падающего пучка света.

Поступило 15 V 1971

Литература

1. Stokes G. Q., Phil. Trans., 1852, II, **142**, 463, 1853, III, **143**, 385.
2. Jov A., Emscheviller G., Journ. de chim. phys., 1924, **21**, 83.
3. Muller R. N., Proc. Roy. Soc., 1928, **A121**, 313.
4. West W., Muller R. N., Lette E., Proc. Roy. Soc., 1928, **A121**, 294.
5. Н. Турро. Молекулярная фотохимия. М., «Мир», 1967, 112.
6. Stoughton R. W., Rollefson G. K., Journ. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 2264.
7. Дж. Калверт, Дж. Питтс. Фотохимия. М., «Мир», 1968, 485.
8. Livingston R., Rao V. S., Journ. Phys. Chem., 1959, **63**, 794.
9. Debye P. J., Trans. Electrochem. Soc., 1942, **82**, 265.
10. Dexter D. L., Journ Chem. Phys., 1953, **21**, 836.

THE EFFECT OF THE IODINE ION ON THE FLUORESCENCE OF THE AQEOUS SOLUTION OF THE SODIUM NAPHTHIONATE

J. Teteris, J. Avotiņš, J. Tiliks.

Summary

The effect of the iodine ion on the photoluminescence of the sodium naphtionate has been investigated. It has been shown that the photoluminescence yield decrease is due to the competition between the activator and quancher. The energy transfere from the excited to the molecule of the quancher does not occur.

УДК 546.819'23+541.811'24

А. А. Каукис, А. А. Беккер, А. Н. Несмеянов

ОБ ОКИСЛЕНИИ В ТЕЛЛУРИДНЫХ СИСТЕМАХ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

В настоящей работе методами ядерного гамма-резонанса и рентгенофазового анализа исследовалось трибохимическое окисление теллурида олова и твердых растворов $Pb_x Sn_{1-x} Te$. Показано, что механическая обработка образцов в обоих случаях приводит к появлению рентгеноаморфной фазы Sn (IV). Существенную роль в образовании фазы Sn (IV) играет дефектность образцов, в особенности дефекты поверхности, сильно увеличивая выход окисленной формы олова.

Теллуриды олова и свинца, а также твердые растворы на их основе широко применяются в качестве термоэлектрических материалов, детекторов инфракрасного излучения, в лазерных установках и т. д. В связи с этим важное значение приобретает не только знание физико-химических свойств указанных веществ, но и особенности методик приготовления образцов для исследований и практического применения в технике.

При использовании халькогенидов олова и свинца в термогенераторах возникает ряд технических проблем, связанных с некоторыми особенностями этих соединений. Одной из таких проблем является защита термоэлемента от окисления. Окисление, приводящее к появлению акцепторных центров, может резко изменить все термоэлектрические характеристики рабочего материала, вплоть до изменения типа проводимости и появления p—n перехода. Особенно сильно образование окисной пленки сказывается в присутствии микротрещин или при большой поверхности и пористости образцов, проявляясь в резком увеличении сопротивления термоэлемента.

Так как изготовление термоэлектрических материалов предусматривает их механическую обработку — дробление, прессование, шлифовку, большой интерес представляет изучение процессов трибохимического окисления. По-видимому, механическая обработка должна приводить к появлению разного рода дефектов, в первую очередь, поверхностных, являющихся активаторами химических реакций на разделе кристалл-газ.

Процесс окисления теллуридных материалов при повышенных температурах изучался неоднократно [1—3]. Было показано, что реакции с кислородом при различных температурах происходят по-разному, с различными энергиями активации. Окисление теллурида свинца кислородом начинается при 400° С [1, 3], основные продукты окисления-соединения четырехвалентного и шестивалентного теллура. Продукты окисления твердых растворов теллуридов олова и свинца — Sn (IV) и Te (IV) — также обнаружены лишь выше 400° С [2].

Анализируя методами рентгенофазного анализа и ядерной гамма-резонансной спектроскопии теллурид олова и его твердые растворы с теллуридом свинца после отжига на воздухе в течение 5-и часов при 340° С, мы не обнаружили продуктов окисления. Таким образом, можно считать, что окисление указанных материалов кислородом имеет место лишь выше 400° С.

Образцы для исследования трибохимического окисления синтезировались по обычной методике сплавлением рассчитанных количеств компонентов в эвакуированных ампулах из переплавленного кварца с последующим гомогенизирующим отжигом. Для более полного удаления газов ампулы с шихтой при откачке слегка подогревались. Ранее было показано, что диффузия кислорода через стенки кварцевых ампул во время синтеза или отжига незначительна, таким образом, поступление его в систему исключается [4—6].

Однако, после механической обработки образцов (растирание в агатовой ступке при нагрузке 1—2 *кг/мм*^{2}) в мессбауэровских спектрах поглощения теллурида олова и его твердых растворах с теллуридом свинца, кроме основной, наблюдалась дополнительная линия. Интенсивность ее возрастала по мере увеличения продолжительности механической обработки. Изомерный сдвиг новой формы, лежащий в области, характерной для соединений четырехвалентного олова, позволяет сделать вывод об образовании в данных системах Sn (IV). Мессбауэровский спектр обработанного в ступке в течение 30 минут теллурида олова, снятый с помощью резонансного детектора (рис. 1), позволил оценить величину квадрупольного расщепления ($\Delta E_Q = 0{,}48 \pm 0{,}04$ *мм/сек.*), оказавшуюся близкой к значению ΔE_Q для двуокиси олова [7, 8]. Однако рентгенофазовым анализом на высокочувствительной установке с камерой Гинье обнаружено лишь основное вещество. По-видимому, образование окисленной формы олова происходит вблизи дефектов решетки и на поверхности в небольших агрегатах, аморфных для рентгенофазового анализа.

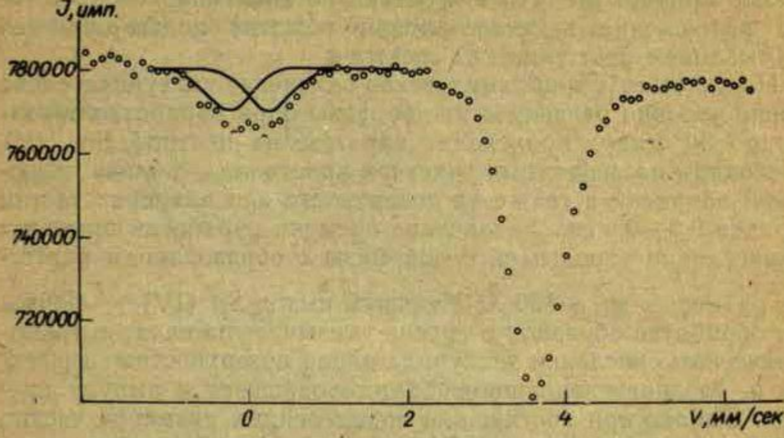


Рис. 1. Мессбауэровский спектр поглощения трибохимически окисленного теллурида олова, снятый резонансным детектором.

Анализ температурной зависимости нормированных площадей поглощения (S'_0) формы Sn (IV), пользуясь данными работы Бабешкина [9], позволил оценить размеры агрегатов окисленной формы от <18 Å до ~100 Å (см. табл. 1).

Таблица 1

Результаты мессбауэровских исследований при 80° К механически обработанного $Sn_{0,499}Te_{0,501}$

№№ п/п	Время обработки, мин.	Условия обработки	SnTe S_0 отн. ед., ±8%	Sn(IV) S_0' отн. ед., ±10%	$\frac{S_0'\ 80°К}{S_0'\ 300°К}$	Размеры агрегатов Sn (IV), Å
1.	0,5	на воздухе	530	10	—	—
2.	2	"	520	64	3,15	∠18
3.	2	в аргоне	530	26,6	2,00	80
4.	6	на воздухе	450	58,5	2,47	30
5.	12	"	440	60,0	2,07	75
6.	30	"	435	81,0	1,87	105
7.	30	в аргоне	490	98,3	2,60	~18
8.	60	на воздухе	325	280,0	2,85	∠18

Механическая обработка теллурида олова приводит не только к увеличению содержания Sn (IV), но и к ухудшению кристаллической решетки основного вещества, так как уже при 6-минутной обработке S_0 уменьшается на 12%, в то время как прирост Sn (IV) эти потери не компенсирует. Некоторое разрушение кристаллической решетки подтверждается размыванием рентгеновских спектров.

По-видимому, трибохимическое окисление теллурида олова можно условно разделить на две фазы. При обработке образцов до 30 минут происходит зарождение центров Sn (IV) в основном на дефектных участках кристалла — вблизи дислокаций, вакансий, а также на поверхности при размерах частиц порядка 0,3—0,5 *мк*. Увеличение времени обработки приводит к коагуляции зародышей новой фазы с образованием кластеров размером до ~100 Å. Меньший выход Sn (IV) — формы при обработке образцов в аргоне указывает на вклад в трибохимическом окислении теллурида олова поверхностных эффектов и, следовательно, продиффундировавшего в ампулу кислорода. Однако при достижении определенных размеров частиц теллурида олова (меньше 0,1 *мк*) роль поверхностного окисления резко возрастает, прирост Sn (IV) — формы происходит за счет основного вещества, уменьшается отношение $\frac{S_0'^{\,80^\circ K}}{S_0'^{\,800 K^\circ}}$; , так как для поверхностных молекул вероятность резонансного поглощения меньше. Отжиг механически обработанных образцов (2—6 *мин.*) подтверждает это, так как выход Sn (IV) после отжига образцов на воздухе не увеличивается, происходит лишь укрупнение кластеров. Отжиг же 60-минутных образцов в подобных условиях приводит к окислению до 80% основного вещества. Возможно, продолжительная механическая обработка приводит не только к измельчению теллурида олова, но и заметно повышает концентрацию дефектов в образце и на его поверхности. Активированный таким образом теллурид олова легко вступает в реакцию с ничтожными количествами примесного кислорода в аргоне или в материалах для приготовления образца к измерению.

Трибохимическое окисление олова нами наблюдалось и в системе твердых растворов PbTe — SnTe (рис. 2). Резкое падение выхода Sn (IV) при переходе от теллурида олова к твердым растворам, по-видимому, объясняется резким снижением концентрации вакансий в образцах. Так, уже в образце состава $Pb_{0,2}Sn_{0,8}Te$ концентрация вакансий на порядок ниже чем в теллуриде олова. Начиная с твердого раствора состава $Pb_{0,66}Sn_{0,34}Te$, к теллуриду свинца выход Sn (IV) растет. Так как увеличение выхода Sn (IV) совпадает с ростом концентрации свинца в образцах, можно предположить, что

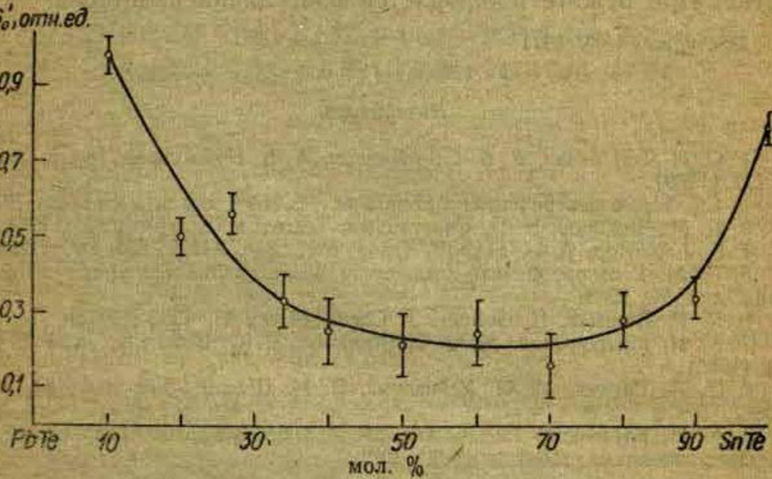


Рис. 2. Зависимость выхода трибохимически окисленной формы Sn (IV) (в отн. ед.) от состава $Pb_x Sn_{1-x} Te$.

кислород вносится в систему посредством PbO. Полностью избежать окисления свинца при подготовке шихты к плавлению трудно. Вероятность протекания реакции $2PbO + Sn \rightarrow 2Pb + SnO_2$ велика ($\Delta G = -34$ кал), а механическая обработка образцов может этот процесс активировать. Кроме того, микротвердость в системе PbTe — SnTe также снижается в направлении к теллуриду свинца, и при одинаковом механическом воздействии степень измельчения (дефектность) должна увеличиваться в том же направлении.

Выводы

1. Методом ЯГРС показано трибохимическое окисление теллурида олова и его твердых растворов с теллуридом свинца.

2. Предложен двухступенчатый механизм трибохимического окисления на дефектах внутри кристалла для частиц размером 0,3—0,5 *мк* и на поверхностных дефектах при размерах частиц меньше 0,1 *мк*.

3. Оценены размеры кластеров окисленной формы в пределах от <18 до ~ 100 Å в зависимости от времени обработки. При отжиге наблюдается коагуляция кластеров.

Поступило 18 V 1971

Литература

1. О. И. Тананаева, Р. А. Сапожников, А. В. Новоселова. Неорг. мат., **5**, 737 (1969).
2. Сб. Термоэлектрические материалы. М., Инст. стали и сплавов, 1971.
3. Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый. Теллур и теллуриды. М., 1966.
4. F. J. Norton, A. U. Seybolt, Trans. Met. Soc. AIME. **230**, 595 (1964).
5. Л. М. Гаськов. Физико-химическое исследование теллурида свинца. Канд. дис. М., 1969.
6. R. F. Brebrick, E. Gubner, J. Chem. Phys., **36**, 1283 (1962).
7. К. П. Митрофанов, М. В. Плотникова, В. С. Шпинель, ЖЭТФ, **48**, 791 (1965).
8. П. Л. Грузин, М. Н. Успенский, В. И. Шешин. Зав. лаб., **34**, 809 (1968).
9. А. М. Бабешкин. Химические последствия ядерных превращений в твердых веществах. Докт. дис. М. 1971.

ABOUT OXIDATION IN THE TELLURIDE SYSTEMS OF THE FOURTH GROUP ELEMENTS

A. Kaukis, A. Becker, A. Nesmeyanov

A number of solid solutions $Pb_xSn_{1-x}Te$ and tin telluride have been investigated by gamma-resonance spectroscopy and X-ray phase analysis in order to study the chemical state of the atoms after mechanical treatment of the objects. Using Mossbauer spectroscopy the X-ray amorphous form of Sn (IV) have been found. The increase of amount of the Sn (IV)-form have been connected with the increase of defect concentration.

УДК 546.46'819.23+546.811'24

А. А. Каукис, А. А. Беккер, А. Н. Несмеянов, М. И. Цыпин

ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА МЕТОДОМ ЯГРС

Методом ядерного гамма-резонанса исследовано ряд твердых растворов на основе халькогенидов свинца $Pb_xSn_{1-x}Te_y(S, Se)_{1-y}$, где $0{,}775 \leqslant x$, $y \leqslant 0{,}950$. Показано, что замещение теллура его аналогами приводит к изменению динамических характеристик твердого раствора. Наиболее эффектно на упругие свойства кристалла влияет введение в систему сульфида свинца, однако следует иметь ввиду относительно узкую область гомогенности в этом случае и, следовательно, интерпретацию результатов проводить с осторожностью.

Изомерный сдвиг уменьшается в ряду примесных компонентов SnTe, PbS, PbSe, однако концентрационной зависимости внутри каждой системы твердых растворов обнаружено не было.

Широкое использование халькогенидов четвертой группы в качестве термоэлектрических материалов стимулирует развитие методов поиска наиболее эффективных в этом отношении составов. В настоящей работе была предпринята попытка использовать для этих целей метод ядерной гамма-резонансной спектроскопии (эффект Мессбауэра).

Система твердых растворов $Pb_xSn_{1-x}Te_y(S,Se)_{1-y}$ является хорошим объектом для изучения характера химической связи, роли и природы дефектов, влияния ближнего и дальнего порядка и других характеристик связи атомов в кристалле на физико-химические свойства образцов эффектом Мессбауэра благодаря наличию мессбауэровских атомов в катионной и анионной подрешетках матрицы и значительной концентрации структурных дефектов.

Составы, отмеченные на концентрационных треугольниках, (рис. 11), синтезировались сплавлением рассчитанных количеств компонентов в эвакуированных до 10^{-4} торр кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом при 650° С в течение 600 часов. Химический анализ показал соответствие образцов заданному составу.

В качестве источников резонансного излучения использовались $Ba^{119M}SnO_3$ и β-$^{125M}TeO_3$. Плотность поглотителей для всех образцов была одинаковой и составляла 0,17 *мг/см²* по олову — 119 и 2,86 *мг/см²* по теллуру — 125.

Мессбауэровские спектры поглощения как по олову, так и по теллуру имели вид синглетной уширенной линии, расположенной в области изомерных сдвигов, характерных для двух-

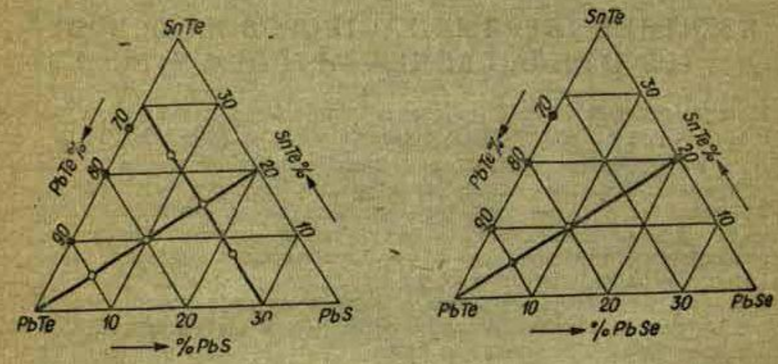


Рис. 1. Концентрационные треугольники твердых растворов $Pb_x Sn_{1-x} Te_y (S, Se)_{y-1}$.

валентных соединений олова, что указывает на участие в образовании химической связи р-электронов. Наблюдаемое уширение спектров поглощения при замещении свинца оловом и теллура его аналогами свидетельствует о понижении симметрии окружения мессбауэровских ядер, которое может быть вызвано образованием различных по длине химических связей вследствие как различия в радиусах атомов, так и в связи с образованием комплексов вакансия-олово. Такие комплексы могут быть достаточно стабильными и приводить к возмущению волновых функций олова из-за перехода электрона в соседнюю вакансию [1]. Возникающий при этом градиэнт электрического поля, взаимодействуя с квадрупольным моментом мессбауэровского ядра, приводит к уширению спектров поглощения.

Отсутствие изменений в изомерном сдвиге (δ) по олову и теллуру для системы PbTe — SnTe ($\delta_{Sn}=3{,}58\pm0{,}03$ *мм/сек* и $\delta_{Te}=1{,}2\pm0{,}2$ *мм/сек*) говорит о том, что плотность электронов на мессбауэровских ядрах при введении олова в решетку теллурида свинца не претерпевает существенных изменений. Замещение же теллура его аналогами приводит к изменению δ, уменьшающегося в ряду примесных компонентов PbS ($\delta_{Sn}=3{,}52\pm0{,}03$ *мм/сек*) и PbSe ($\delta_{Sn}=3{,}42\pm0{,}03$ *мм/сек*). Концентрационной зависимости изменения δ внутри каждой группы твердых растворов обнаружено не было. Вероятно, в перераспределении электронной плотности вблизи мессбауэровских ядер основной вклад осуществляется первой координационной сферой, при этом распределение аналогов теллура из-за отсутствия концентрационной зависимости δ нельзя считать статистическим.

На рис. 2 приведены значения площадей под спектрами поглощения (S_0) в нормированных условиях в зависимости от

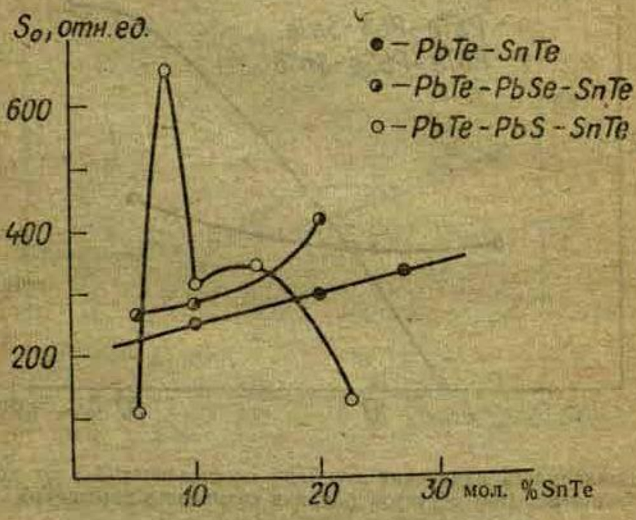


Рис. 2. Изменение площадей поглощения (S_0) от концентрации теллурида олова.

содержания олова в твердых растворах. Для псевдобинарной системы PbTe — SnTe наблюдается линейный рост S_0 с ростом содержания олова в системе. В случае псевдотройных твердых растворов зависимость S_0 от концентрации олова носит сложный характер. Если учесть вклад катионного замещения в мессбауэровских параметрах (рис. 3), то закономерность характера изменений исследуемых параметров спектров поглощения для псевдотройных систем проявляется более отчетливо. Видно, что введение аналогов теллура, в общем, приводит к увеличению значений S_0. Концентрационная зависимость S_0 пропорциональна росту относительного параметра кристаллической решетки $\frac{\Delta_a}{a}$, который является некоторой мерой локального изменения упругих свойств кристалла. Увеличение значений упругих постоянных приводит к усилению

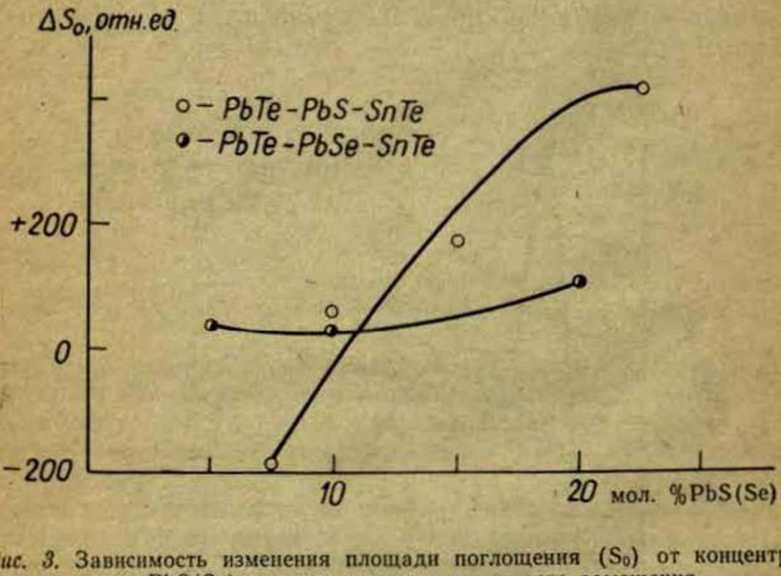


Рис. 3. Зависимость изменения площади поглощения (S_0) от концентрации PbS(Se) с учетом влияния катионного замещения.

химической связи [2], что и находит отражение в увеличении нормированных площадей поглощения, а также в уменьшении ширины мессбауэровских линий (рис. 4).

В системах PbTe—SnTe (3) и PbTe—PbSe—SnTe (рис. 4, кривая 4) $Г_{эксп.}$ для исследованных концентраций практически не меняется. Учитывая также постоянство δ внутри обеих групп твердых растворов, можно считать, что как поляризуемость, так и плотность электронов на ядрах олова в рассматриваемой области не меняются.

При фиксированной концентрации теллурида свинца (70 мол. %) добавление теллурида олова и сульфида свинца носит компенсационный характер, однако влияние сульфида свинца на S_0 намного значительней. Упорядочивание твердого раствора подтверждается уменьшением $\Gamma_{эксп.}$ (рис. 4). Необходимо все же отметить, что при содержании PbS более

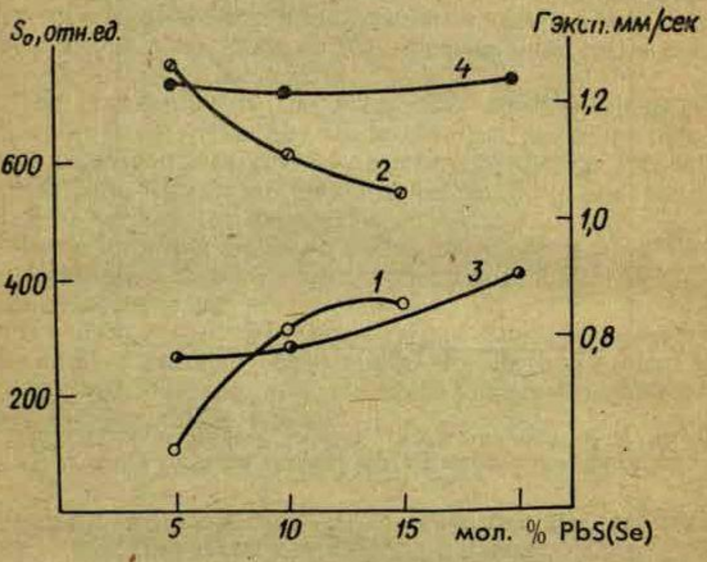


Рис. 4. Изменение площади поглощения (S_0) и ширины ЯГР-спектров ($\Gamma_{эксп.}$) при изменении примесных компонентов в отношении 1 : 1. Кривые 1, 2 — PbS, кривые 3, 4 — PbSe соответственно.

10 мол. % твердый раствор начинает распадаться с образованием второй фазы, в которой, однако, присутствие олова методом ЯГР не установлено. Все же можно предположить, что процесс образования второй фазы может содействовать «излечиванию» основной компоненты, увлекая в примесную фазу часть дефектов, тем самым способствуя увеличению S_0.

Данные, полученные на основе анализа мессбауэровских спектров поглощения, подтверждают высокую чувствительность метода ЯГРС к особенностям характера химической связи и структурным эффектам в кристаллической решетке

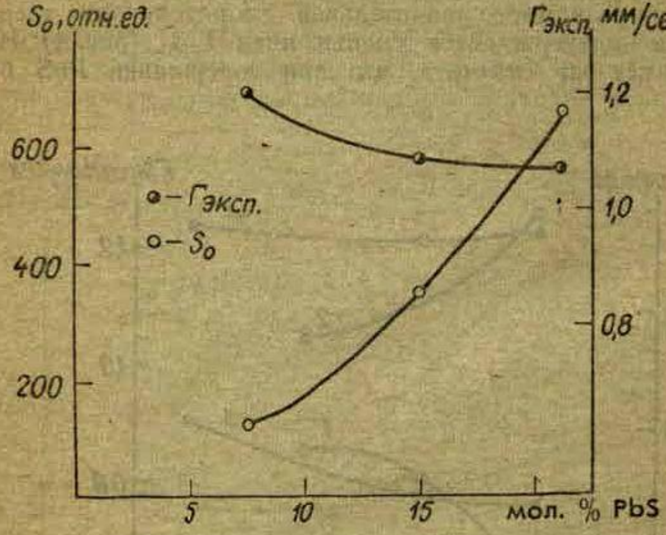


Рис. 5. Зависимость S_0 и $Г_{эксп.}$ от концентрации PbS при постоянном содержании PbTe в твердом растворе (70 мол. %)

системы твердых растворов PbTe—PbS(Se)—SnTe. Представляется целесообразным в дальнейшем более широкое применение метода ЯГРС в исследованиях подобных систем полупроводниковых твердых растворов.

Поступило 29 V 1971

Литература

1. A. C. Damask, G. J. Dienes, V. G. Weizer, Phys. Rev., **113**, 781 (1959).
2. В. М. Бейлин. Влияние электронов проводимости на упругие постоянные некоторых полупроводников. Канд. дис. М., 1969.
3. А. А. Беккер, А. А. Каукис, М. И. Цыпин, Л. М. Островская, А. Н. Несмеянов. Неорг. мат., 8, вып. 9 (1972).

MOSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF SOME SEMICONDUCTING SOLID SOLUTIONS ON LEAD TELLURID BASIS

A. Kaukis, A. Becker, A. Nesmeyanov, M. Tsipin.

Summary

A number of semiconducting solid solutions on lead tellurid basis $Pb_x Sn_{1-x} Te_y(S,Se)$ (where $0,775 \leq x, y \leq 0,950$) have been investigated by gamma-resonance spectroscopy in order to study the chemical state of the atoms in both cationic and anionic sublattices of the matrix.

The broadening of the Mossbauer spectra when lead and tellurium is substituted by tin and sulfur, selenium respectively bring in evidence of crystal structure distortion are determind by different lengths of cation-anion bonding and by the presence of vacancy-tin complexies.

The addition of SnTe and PbS on condition that PbTe concentration is constant are complicated problem owing to the compensative nature of admixture.

The data obtained on the basis of Mossbauer spectra analysis showed the high sensitivity of this method to the changing of chemical bonding and structure of crystal lattice in the PbTe-PbS(Se)-SnTe system.

УДК 661.728.82.01.53
УДК 546.16+546.13

3 *А. Я. Экмане, Э. А. Нейманис*

О ПРИМЕНЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ИДЕНТИФИКАЦИИ МАКРОДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Разработан ряд химиче ких травителей для количественного определения больших плотностей дислокации и треков осколков деления в кристаллах хлористого калия и натрия, а также фтористого лития.

Для количественного анализа дефектов кристаллической решетки применяются такие методы как рентгеноструктурный анализ, электронная пикраколия, измерение оптических спектров поглощения, химическое травление и др. Необходимо отметить, что большинство из этих методов относительно сложные и трудно применимы для прикладных задач. Одной из наиболее удобных в настоящее время является метод избирательного химического травления [1].

К настоящему времени одной из прикладных областей применения метода избирательного химического травления является геохронология [2], т. е. определение возраста минералов и горных пород. Кроме того, этот метод позволяет получить сведения о процессах, происходящих з авремя жизни минерала, о концентрации некоторых тяжелых элементов, например, урана, тория, проводить измерения доз нейтронного излучения и др. [3].

Однако различные минералы, в том числе ионные соединения, требуют подбора химического состава травителя. Целью настоящей работы являлась разработка химических травителей избирательного действия, которые позволяли бы четко идентифицировать большие плотности таких макродефектов кристаллической решетки, как дислокации и треки осколков деления ядер урана, в кристаллах хлористого натрия и калия, а также фтористого лития.

Методика эксперимента

В качестве образцов были выбраны монокристаллы фтористого лития, хлористого натрия и хлористого калия, выращенные из расплава (сырье марки «х. ч.») методом Киропулоса на воздухе. Размер образцов составлял $10 \times 10 \times 5$ *мм*.

В качестве источника осколков деления применялись урановые мишени с последующим облучением тепловыми нейтронами. Время облучения в зависимости от мишени составляло 0,1—2 часов.

Поверхности травления кристаллов исследовались на оптическом микроскопе МБИ-6.

Результаты эксперимента

Для выявления дефектов решетки (дислокации и треков) нами было разработано ряд химических травителей (табл. 1). Необходимо указать, что концентрация примеси в химическом травителе влияет на процесс травления — сильно расширяя или закругляя форму ямок травления, — таким же образом на форму ямок травления влияет время обработки кристалла. Кроме того, при кратковременном травлении часть дефектов может не выявиться. В то же время при больших временах травления ямки могут на столько расшириться, что происходит перекрывание выявленных следов соседних дефектов.

В результате этого было выяснено, что для избирательного химического травления наилучшими растворами являются следующие (см. табл. 1):

1) для монокристаллов фтористого лития — раствор № 1;
2) для монокристаллов хлористого натрия — раствор № 7;
3) для монокристаллов хлористого калия — раствор № 8.

Применение указанных травителей показало, что в исходных кристаллах (до облучения) имеются дефекты (дислокации) с плотностью 2.10^{-4}—$10^5/см^2$. После облучения, в зависимости от применяемой мишени и дозы нейтронного облучения, плотность ямок травления составляла $10^5 — 10^6/см^2$. Более высокие плотности треков при указанных временах травления регистрировать затруднительно, т. к. происходит перекрывание ямок травления.

Однако проведенные нами исследования показали, что применяя упомянутые травители в течение нескольких десятков секунд, можно получить ямки травления размером не более 0,1 *мк* с четкой прямоугольной огранкой. При исследова-

Таблица 1

Состав химических травителей для оптимального выявления дефектов решетки монокристаллов

№ п/п	Кристалл	Основа травителя	Добавляемая примесь			Время травления (сек.)	Промывающее вещество
			Название	Марка чистоты	Концентрация		
1.	LiF	H_2O (будестилой)	$FeCl_3$	ч.д.а	1,5.10^{-3} мол/л.	120	абс. эфир, спирт
2.	LiF	(без воды)	$FeCl_3$	ч.д.а	5.10^{-3} мол/л.	30—60	абс. эфир, спирт
3.	NaCl	C_2H_5OH (абс.)	$HgCl_2$	ч.д.а	0,3%	30	эфир
4.	NaCl	C_2H_5OH	$CdCl_2$	ч.д.а	2.10^{-4} мол/л.	120	ацетон
5.	NaCl	C_2H_5OH	CdJ_2	ч.д.а	9,4.10^{-4} мол/л	100	ацетон
6.	NaCl	C_2H_5OH	$SnCl_2$	ч.д.а	1,5.10^{-3} мол/л	240	ацетон
7.	NaCl	CH_3COOH (безводн.)	$FeCl_3$	ч.д.а	0,4%	30	ацетон, бутиловый спирт
8.	KCl	CH_3OH	$PbCl_2$	ч.д.а	0,3%	60	эфир
9.	KCl	C_2H_5OH (95%) + + CH_3OH (5%)	$BaBr_2$	ч.д.а	1%	30—60	эфир

нии таких поверхностей на электронном микроскопе можно выявлять плотность дефектов до $10^8/см^2$, что значительно расширяет возможности метода избирательного химического травления.

Литература

1. А. А. Предводителев, Н. А. Тяпунина, С. С. Быстриков. Кристаллография, 5, 432, 1960.
2. И. Г. Берзина, И. Б. Берман. ДАН СССР, 174, 553, 1967.
3. И. Г. Берзина, И. Б. Берман. Ядерная геофизика, 7, 204, 1969.

Поступило 20 IV 1971

SOME APPLICATIONS OF CHEMICAL METHODS FOR MACRODEFECT INDENTIFICATIVU IN CRYSTALLIM LATTICE

A. Ekman, E. Neimanis

Summary

Some chemical mordants are made for the guantitative analysis of such lattice defects, as the dislocations and the tracks of fission fragments.

УДК 661.728.82.01.53

А. П. Апинис, Т. И. Гавриченко, А. Я. Галвановский, И. Ф. Кайминь

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ВОДЫ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ОБРАЗЦЕ ПОЛИКАПРОАМИДА

Работа посвящена исследованию зависимости физико-механических свойств ориентированного поликапролактама от количества сорбированной воды и направления вытяжки полимера.

Насыщение образцов поликапролактама парами воды проводили в атмосфере азота с различным содержанием относительной влажности.

Установлено, что процесс сорбции воды сопровождается удлинением линейных размеров образцов, при этом изменение размеров в направлении ориентации значительно превосходит изменение в направлении перпендикулярном вытяжки. Найдено также, что температура стеклования системы поликапролактам — вода снижается с увеличением содержания воды в образцах. При небольших количествах сорбированной воды наблюдается уменьшение коэффициентов теплового расширения, что указывает на увеличение степени кристалличности в образцах. При значительном возрастании количества сорбированной воды происходит аморфизация части кристаллической фазы, следствием чего является увеличение значений коэффициентов теплового линейного расширения.

Физико-механические свойства поликапролактама в значительной мере зависят также от условий получения полимера.

Сравнительно много работ [1—11] посвящено изучению сорбционных свойств изотропных образцов поликапроамида.

Авторами [12] показано, что вода является хорошим пластификатором поликапролактама и при увеличении содержания влаги в образцах существенно снижается их температура стеклования.

Так как поликапроамид в ориентированном состоянии широко применяется в виде пленок и волокон и изменение их свойств на воздухе мало изучено, то представляет интерес выяснить изменение свойств такого материала на воздухе с различной влажностью.

Для исследования использовали пленку ориентированного поликапроамида и бруски с последующей их вытяжкой на 400%.

Физико-механические свойства изучены методами линейной дилатометрии и термомеханики на установке УПП (13). Исследования полимерной пленки проводились в продольном и поперечном направлениях к ориентации. В случае брусков изменение линейных размеров исследовали в направлении ориентации.

Для устранения влияния сорбированной воды и создания более равновесной структуры в полимерах все исследования проводились на образцах, предварительно отожженных в атмосфере азота при температуре 180° в течение двух часов.

Насыщение образцов проводилось в аппарате УПП медленной струей азота, предварительно пропущенного через растворы веществ, поддерживающих определенную влажность среды [14].

Изменение линейных размеров ориентированного поликапроамида зависит от относительной влажности окружающей среды, способа изготовления образцов (исходная кристалличность) и направления, в котором изучаются тепловые деформации (относительно оси ориентации полимера) (рис. 1).

Как следует из рис. 1, увеличение линейных размеров пленки при сорбции воды вдоль ориентации ($\gamma=3\%$) на порядок больше, чем в перпендикулярном направлении ($\gamma=0{,}2\%$). Если вдоль ориентации при всех влажностях наблюдается увеличение линейных размеров, то в перпендикулярном направлении до влажности $\varphi=58\%$ наблюдается сокращение, а при $\varphi>58\%$ — увеличение линейных размеров.

В работах [1—4] показано, что низкомолекулярные вещества могут сорбироваться в основном на аморфных участках, причем величину сорбции определяет соотношение внутри- и межмолекулярных связей: с увеличением внутримолекулярных водородных связей количество сорбированной воды возрастает.

Пуфф и Шебенда [15] предлагают следующий механизм сорбции воды: три молекулы воды сорбируются на двух соседних амидных группах в доступных для сорбции областях. Первая молекула воды образует двойную водородную связь между — CO группами, а две остальные молекулы воды образуют связи между NH и CO группами.

В работе [16] высказано предположение, что сорбция воды протекает в три стадии: в первой за счет свободных аминогрупп, во второй — благодаря разрыву межмолекулярных водородных связей, и в третьей сорбция происходит в полимолекулярном слое.

В работах [17, 12] показано существование внутримолекулярных водородных связей. При сорбции воды происходит разрыв водородных связей. Поскольку в сорбционно-десорбционных процессах изменение линейных размеров происходит преимущественно в направлении ориентации, то нужно принять, что в аморфных участках полиамидные связи ориентированы согласно приведенной схеме:

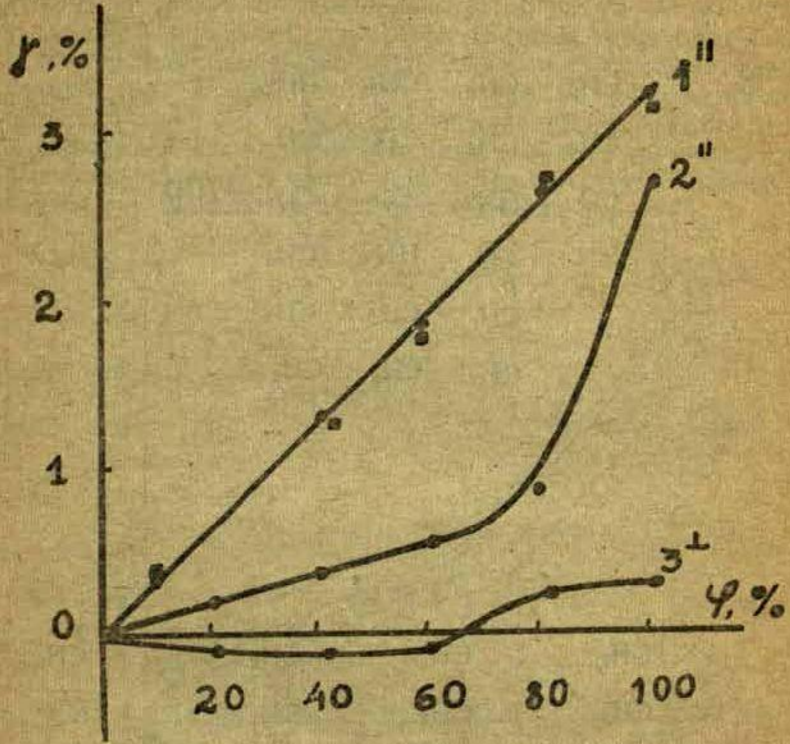
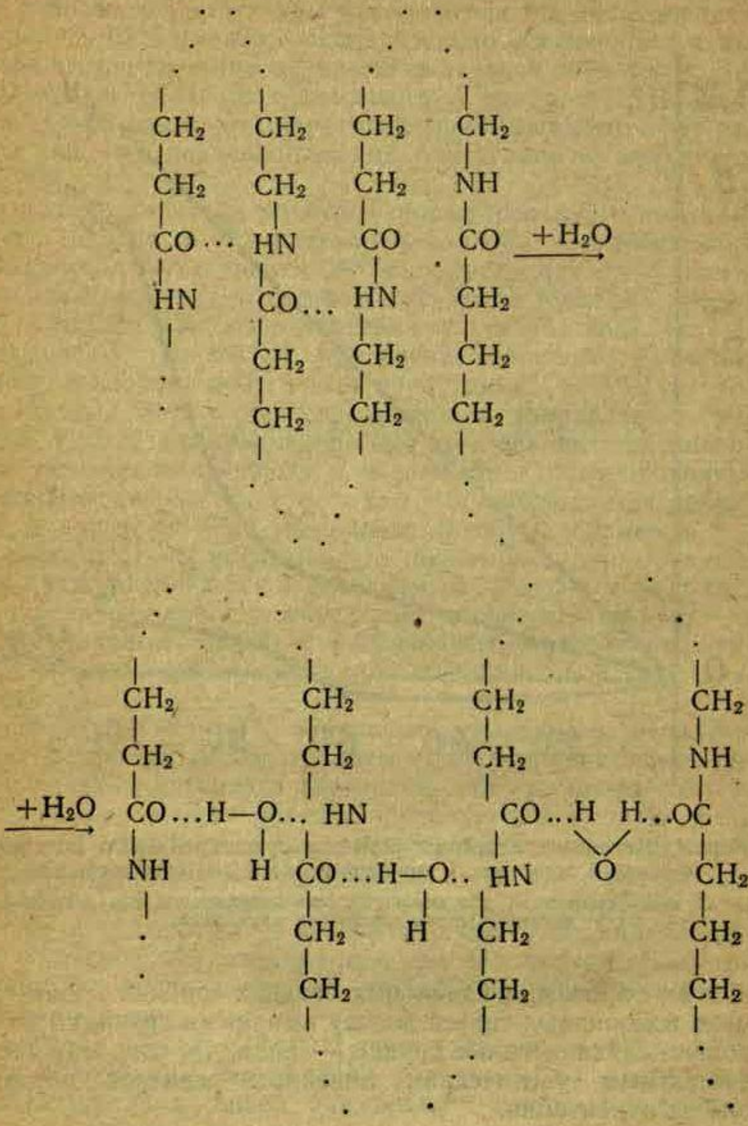


Рис. 1. Изменение линейных размеров ориентированного поликапроамида в зависимости от относительной влажности среды:

1″ вдоль ориентации для пленки, 2″ вдоль ориентации для бруска, 3⊥ — перпендикулярно ориентации для пленки.

Таким образом, в начальных стадиях сорбции происходит замена водородных связей между амидными группами на водородные связи амидные группы — вода, что сопровождается значительным увеличением линейных размеров образцов вдоль их ориентации.

Как показывают данные линейной дилатометрии, для сухих образцов, высушенных до постоянного веса, тепловое расширение в поперечном направлении (рис. 2) значительно



больше теплового расширения в продольном направлении (рис. 3, 4).

Анализ кривых температурного изменения линейных размеров с различным влагосодержанием (рис. 2) показывает, что вода не оказывает существенного влияния на характер кривых и усадка практически отсутствует. В то же время у пленок, содержащих сорбированную воду, вдоль ориентации в температурном интервале 20÷100° С наблюдается сильная усадка (рис. 3, 4). Как представлено на рис. 4, образцы в виде брусков имеют большое увеличение коэффициента линейного расширения выше температуры стеклования. При повышении влажности среды (φ) усадка этих образцов начинается раньше и достигает более высокого значения.

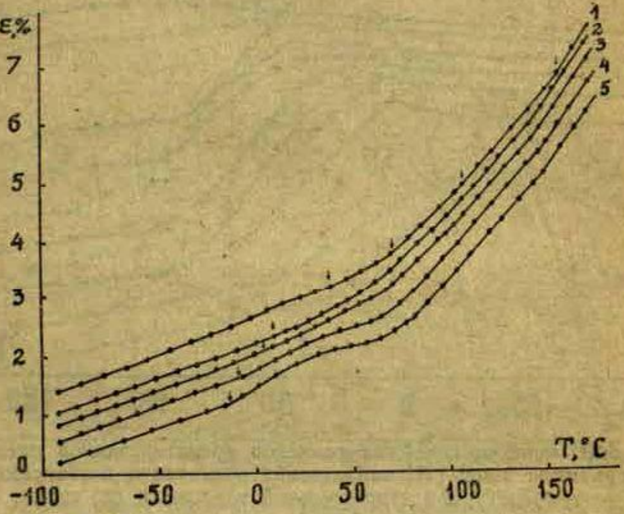


Рис. 2. Изменение линейных размеров ориентированной пленки поликапроамида перпендикулярно ориентации в зависимости от температуры и относительной влажности (φ) среды:
1 — 0 %, 2 — 10 %, 3 — 42 %, 4 — 58 %, 5 — 80 %, 6 — 100 %.

В первом случае (пленка) усадка вызвана десорбцией воды. Это подтверждается расчетом усадки для кривых 2, 3, 4, 5, 6 (рис. 3), совпадающим с данными кривой 1″ (рис. 1). Уменьшения линейных размеров, представленных на кривых (рис. 4) при температурах выше температуры стеклования вызваны потерей воды.

При рассмотрении дилатометрических кривых сухих образцов, исследованных в направлении, перпендикулярном ориентации (рис. 2), видно четыре температурных перехода, соответственно при температурах +148° С, +100° С, +70° С, +40° С; вдоль ориентации (рис. 3) пленки более четко выявляется лишь один переход при температуре +54° С. Для образцов в виде брусков и исследованных в продольном направлении также имеется температурный переход при +40° С (рис. 4).

При сопоставлении дилатометрических и термомеханических кривых было выявлено, что температурный переход в области +40° С÷54° С соответствует температуре стеклования

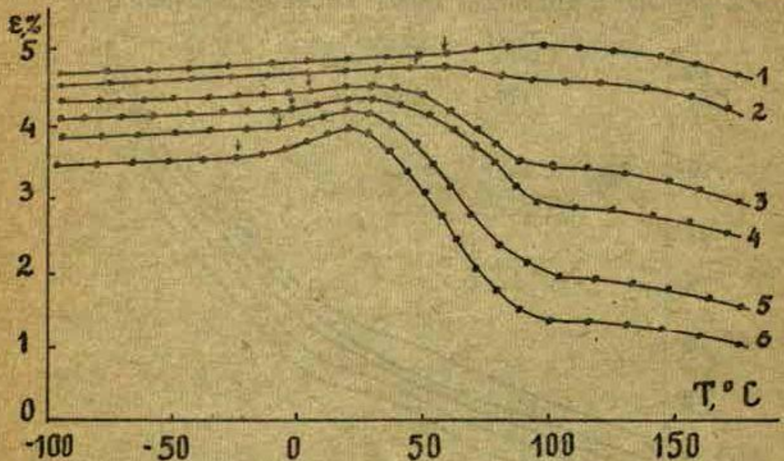


Рис. 3. Изменение линейных размеров ориентированной пленки поликапроамида вдоль [11] направления ориентации в зависимости от температуры и относительной влажности (φ) среды:
1 — 0 %, 2 — 10 %, 3 — 42 %, 4 — 58 %, 5 — 80 %, 6 — 100 %.

поликапроамида. Зависимость температуры стеклования от относительной влажности воздуха, определенная по кривым на рис. 2, 3, 4, представлена на рис. 5.

Как следует из этих кривых, увеличение содержания воды в ориентированном поликапроамиде так же, как и в изотропном [12] ведет к понижению температуры стеклования.

Понижение температуры стеклования, выявленное дилатометрическим методом, свидетельствует о молекулярном механизме взаимодействия низкомолекулярного вещества с полимером [19].

Сначала сорбированная вода образует энергетически слабые связи, благодаря которым происходит быстрое снижение температуры стеклования на воздухе с меньшей относительной влажностью.

При больших степенях сорбции, после разрушения внутримолекулярных связей, сорбированные молекулы воды размещаются в остальной массе полимера, что приводит к некоторому набуханию в перпендикулярном направлении и уменьшению роста линейных размеров вдоль ориентации, а также некоторой аморфизации низших форм кристаллических образований. В связи с этим влияние сорбированной воды на снижение температуры стеклования уменьшается.

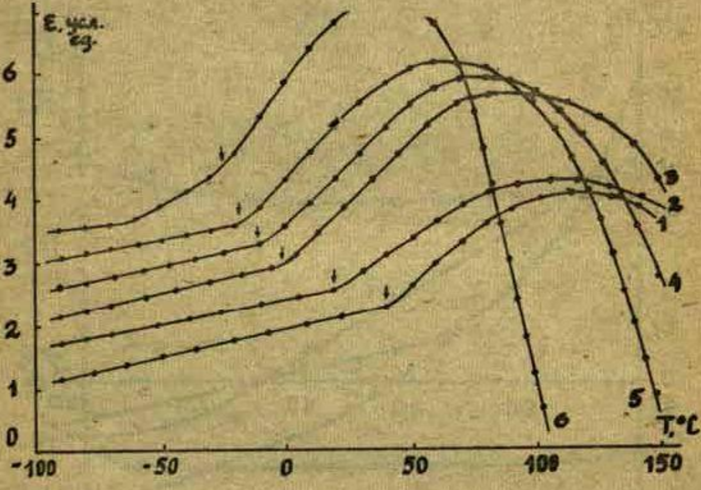


Рис. 4. Изменение линейных размеров ориентированного поликапроамида (бруска) вдоль [11] направления ориентации в зависимости от температуры и относительной влажности (φ) среды:

1 — 0 %, 2 — 20 %, 3 — 40 %, 4 — 60 %, 5 — 80 %, 6 — 100 %.

Зависимость коэффициента теплового линейного расширения от влажности полимера в стеклообразном состоянии вычислена по данным рис. 2, 3 и представлена на рис. 6.

Снижение коэффициента теплового линейного расширения можно объяснить двумя факторами: снижением модуля эластичности и увеличением кристалличности.

Как показано [20], коэффициент теплового линейного расширения в армированных полимерах вдоль ориентации не подчиняется закону аддитивности компонентов:

$$\alpha=\frac{\alpha_1 E_1 C_1+\alpha_2 E_2 C_2}{E_1 C_1+E_2 C_2} \qquad (1)$$

α_1, α_2 — коэффициент линейного теплового расширения компонентов,
E_1, E_2 — модули эластичности компонентов,
C_1, C_2 — объемные доли компонентов.

Эту систему можно использовать в качестве модели для ориентированных кристаллических полимеров, где матрица — аморфная часть, а наполнитель — ориентированные кристаллы.

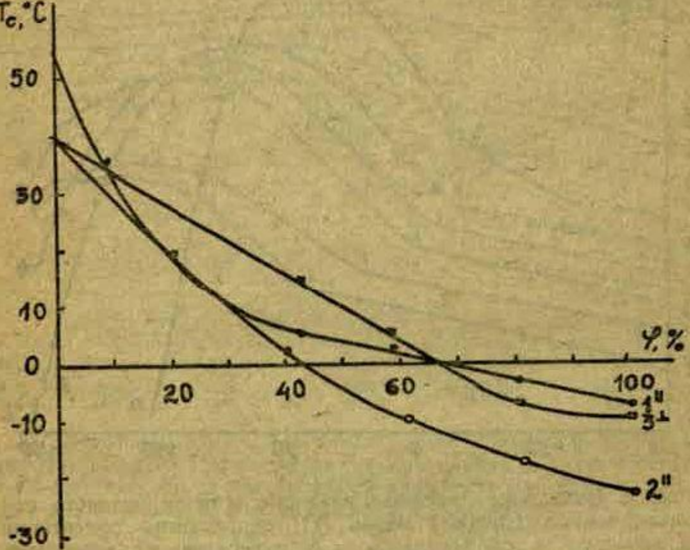


Рис. 5. Изменение температуры стеклования ориентированного поликапроамида в зависимости от относительной влажности воздуха:
1" вдоль ориентации для пленки, 2" вдоль ориентации для бруска, 3⊥ перпендикулярно ориентации для пленки.

В результате сорбции происходит снижение энергии связи в аморфной части поликапроамида, что приводит к снижению ее модуля эластичности и что, как следует из формулы (1), является причиной снижения коэффициента теплового линейного расширения всей системы.

Как показано в работах [21, 22], в начальной стадии сорбции происходит увеличение кристалличности, что также приводит к снижению коэффициента теплового линейного расширения.

Увеличение коэффициента теплового линейного расширения у ориентированных поликапроамидных пленок при больших влажностях, по-видимому, связано с уменьшением доли кристаллических областей при увеличении содержания влаги в образцах, т. е. с частичной аморфизацией кристаллитов под воздействием молекул воды, что было также обнаружено в работе [23].

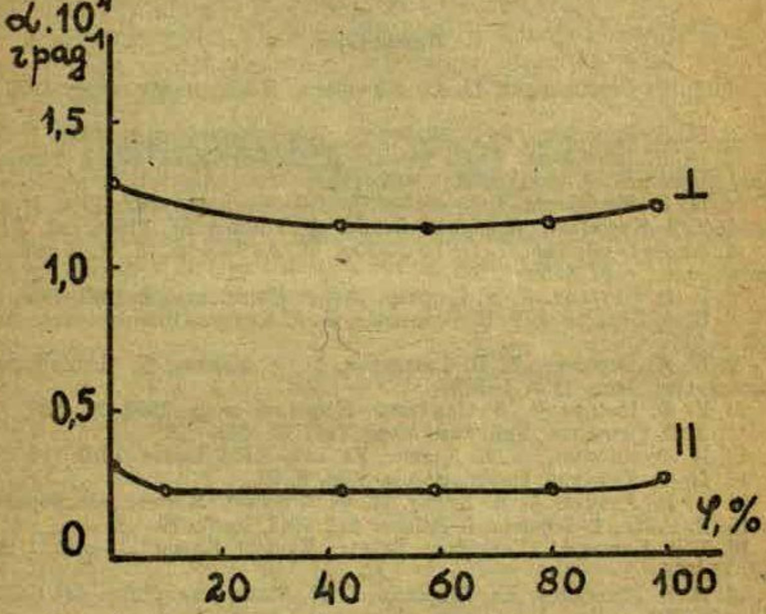


Рис. 6. Изменение коэффициента линейного теплового расширения вдоль (II) и перпендикулярно (⊥) ориентации пленки в зависимости от относительной влажности воздуха.

Выводы

1. Основное удлинение ориентированной поликапроамидной пленки в процессе сорбции воды происходит в направлении вытяжки, что объясняется ориентацией внутримолекулярных водородных связей в аморфных участках полимера.

2. Наиболее интенсивное снижение температуры стеклования поликапроамида наблюдается при небольшом содержании воды. Это можно объяснить разрушением первичных внутримолекулярных водородных связей.

3. При сорбции небольшого количества воды происходит увеличение степени кристалличности с уменьшением коэффициента теплового линейного расширения, а при увеличении количества сорбированной воды происходит аморфизация менее упорядоченных кристаллических образований поликапроамида.

Поступило 27 V 1971

Литература

1. З. Г. Серебрякова, Н. В. Михайлов. Высокомолек. соед. 1959, 1, 222.
2. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг. Высокомолек. соед. 1959, 1, 201.
3. Н. В. Михайлов, Т. И. Швейн, В. О. Горбачева, В. Н. Топчибашева. Высокомолек. соед. 1959, 1, 185.
4. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг. Высокомолек. соед. 1959, 1, 410.
5. Koji Kawasaki, Yoshiyasu Sekita. J. Polimer Sci. 1964, A2, 2437.
6. В. А. Берестнев, Т. В. Готовская, В. А. Карлин, Е. Я. Ячинская. Высокомолек. соед. 1959, 1, 337.
7. Б. В. Петухов, А. Б. Пакшер. Журн. прикл. химии. 1956, 1236, 29.
8. В. А. Берестнев, Т. В. Готовская, В. А. Карлин. Высокомолек. соед. 1960, 2, 916.
9. В. А. Береснев, Т. В. Гатовская, В. А. Карлин, Е. Я. Ячинская. Высокомолек. соед. 1959, 1, 373.
10. Е. Ф. Некряч, З. А. Самченко. Колоидн. журн. 1960, 27, 288.
11. З. А. Самченко. Укр. хим. журн. 1967, 33, 370.
12. И. Ф. Каймпнь, А. П. Апинис. Уч. зап. ЛГУ. Химия. 1970, 117, 204.
13. И. Ф. Каймиnь. Пласт. массы. 1966, 9, 62.
14. А. П. Апинис, А. В. Буйва, И. Ф. Каймннь. В этом же сборнике.
15. R. Puffr., I. Sebenda. I. Polimer Sci. 1967, Partc, 79.
16. Koji Kawasaki, Yoshiyasu Seketa, Kyoichi Kanou. J. colloid Sci. 1962, 17, 865.
17. Н. В. Михайлов, Дн. Жирогин, С. П. Макарьева. Докл. АН СССР. 1952, 87, 1009.
18. Д. Н. Широгин, Н. В. Михайлов, С. П. Макарьева. Докл. АН СССР. 1954, 94, 717.
19. В. Г. Тимофеева, В. Д. Зайцева, Г. М. Бартенев, П. В. Козлов. Сборник. Целлюлоза и ее производные. 1963, 181.
20. К. С. Болотина. Механ. полим. 1968, 3, 568.
21. Б. З. Валчек. Физика твердого тела. 1959, 1, 803.
22. Б. З. Валчек, В. Н. Никитин. Журн. техн. физики. 1957, 27, 1836.
23. G. A. Campbell. J. of Polymer Science. 1969, 7, 629.

DIE UNTERSUCHUNG DER WASSERSORBTION EINES ORIENTIEREN POLYKAPROAMIDFILMES

A. Apinis, T. Gavricenko, A. Galvaovskis, I. Kalmiņš

Schlu folgerung

Die Untersuchung der Wassersorbtion eines orientierten Polykaproamidfilmes hat geseigt:

1. Die hauptverlängerung im Sorbtionsvorgang verläuft in die richtung der Orientierung der Filme, was durch die Orientierung der innenmolekularen Wasserstoffbindungen in den amorphen Teilen des Polymers zu erklären ist.

2. Bei geringen Wassergehalt wird Glasumwandlungstempperatur im Polykaproamid intensiver gesenkt, was auf den Zerfall der innenmolekularen Wasserstoffbindungen zurück zuführen ist.

3. Es ist festgestellt worden, daβ im Sorbtionsvorgang der Koeffizient der linearen Wärmeausdehnung das Minimums berührt, was man durch die Vergröβerung der Kristallisation bei geringen Wassergehalt und durch die Amorphisation der nichtregelmäβigen kristallinen Gebilde bei gröβem Wassergehalt erklären kann.

УДК 661.728.82.01.53

Ч А. П. Апинис, А. В. Буйва, И. Ф. Каймиņь

ИЗУЧЕНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ВОДЫ НА ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Описан метод получения и изучения свойств полимерных образцов с определенным влагосодержанием. С помощью дилатометрии и термомеханики выяснено, что увеличение относительной влажности окружающего воздуха вызывает уменьшение температуры стеклования поливинилового спирта (ПВС). Уменьшение температуры стеклования указывает на пластифицирующее воздействие водяного пара, который, сорбируясь в ПВС, изменяет весь комплекс физико-механических свойств.

Выявлены особенности пластификации водой ориентированной и неориентированной пленки ПВС.

Один из способов изменения свойств полимерных материалов — это их пластификация [1, 2]. При введении пластификатора значительно изменяются температурные характеристики полимеров, в том числе и одна из самых характерных для аморфной части — температура стеклования. Эта величина указывает на физическое состояние полимера при данной температуре (стеклообразное или высокоэластическое), а также на характерные для этих состояний особенности.

Нами уже выяснено, что гидрофильные материалы, например, поликапролактам, изменяют свои свойства в зависимости от относительной влажности среды эксплуатации [3].

Методика эксперимента

В работе были использованы неориентированные и ориентированные пленки ПВС, полученные в процессе испарения воды из 10% раствора полимера. Пленки получены в кюветах из полиметилметакрилата.

Для ориентации применялись пленки, выдержанные на воздухе с относительной влажностью $\varphi=100\%$. Ориентацию осуществляли при комнатной температуре, удлинение образцов при этом составило 150%. Исследовались образцы размером 70×4 *мм*; из ориентированных пленок вырезались образцы вдоль (II) и перпендикулярно (⊥) направлению ориентации.

Удаление влаги в образцах проводят нагревом их в атмосфере сухого азота в термоблоке прибора УПП [4]. Скорость нагревания составляет 2—3° С/*мин*. При достижении необходимой температуры (100° С) образцы выдерживаются в течение одного часа и охлаждаются в струе азота до 20° С. Далее насыщение образцов парами воды достигается пропусканием над образцом воздуха или азота с определенной относительной влажностью.

Для получения газообразного агента с определенной относительной влажностью применяется система склянок Тищенко (рис. 1). В склянках находятся насыщенные растворы солей

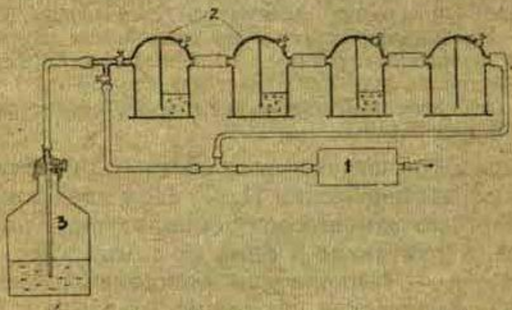


Рис. 1. Схема насыщения:

1 — прибор УПП, *2* — склянки Тищенко, *3* — дюар с жидким азотом для охлаждения и для создания инертной атмосферы в аппарате УПП.

или серная кислота известной концентрации, имеющие определенное давление водяного пара. Через систему склянок пропускается сухой воздух или азот, который после пропускания имеет заданную относительную влажность. В работе использованы следующие насыщенные растворы солей:

Наименование вещества	Относительная влажность (φ, %)
$ZnCl_2$	10
CH_3COOK	20
$Zn(NO_3)_2$	42
$NaBr$	58
NH_4Cl	80
H_2O	100

или растворы серной кислоты:

Растворы H_2SO_4 (%)	Относительная влажность (φ, %)
58	20
48	40
38	60
25	80
0	100

Во время насыщения парами воды следят за изменениями линейных размеров, и процесс насыщения заканчивают после установления постоянной длины образцов. Затем добавочно продолжают насыщение образца в парах воды в течение одного часа. По полученным данным вычисляют относительное удлинение (γ). Для исследования методом линейной дилатометрии и термомеханики образцы после насыщения и выдержки при влажности насыщения быстро охлаждают жидким азотом до —100° С. Для исследования использовались также образцы, которые были насыщены в эксикаторах с определенной относительной влажностью.

Перед исследованием этих образцов, для устранения изменений водосодержания в образцах ПВС во время установки образцов в приборе, их вновь насыщали в течение часа в потоке азота с заданной относительной влажностью.

Количество абсорбированной воды определяют взвешиванием образцов в бюксах.

Результаты и обсуждения

Как видно из рис· 2, сухой ПВС максимально сорбирует 9% воды. Повышенная сорбция воды при влажностях $\varphi=60\%$ и выше, по-видимому, связана с переходом ПВС в высокоэластическом состоянии при комнатной температуре.

Как известно, процесс сорбции — десорбции воды сопровождается изменением линейных размеров полимера [3]. При насыщении неориентированных образцов ПВС воздухом с относительной влажностью $\varphi=100\%$ они удлиняются на 3,2%, а ориентированные, в направлении перпендикулярном вытяжке, — на 3,0%, а в продольном — происходит незначительное (0,02%) сокращение. Десорбция воды при 100° С в течение двух часов из ориентированных образцов приводит к восстановлению первоначальных размеров. Это указывает на то, что в процессе сорбции — десорбции воды сохраняется ориентация, созданная в результате вытяжки.

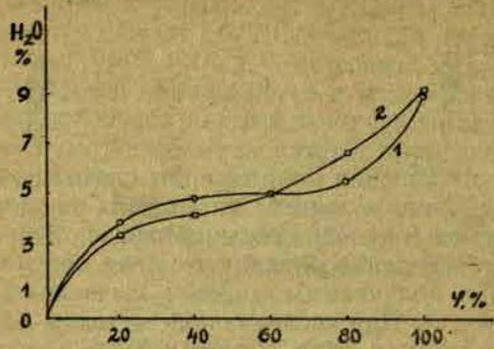


Рис. 2. Количество сорбированной поливиниловым спиртом воды;

1 — ориентированный образец, *2* — неориентированный образец.

Кривые дилатометрии и термомеханики неориентированной пленки ПВС (рис. 3, 4) показывают, что при температуре

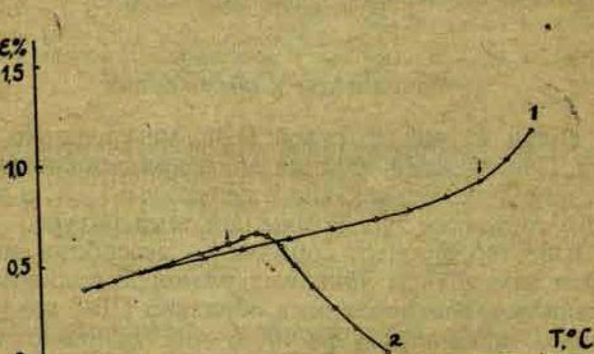


Рис. 3. Дилатометрические кривые неориентированных образцов поливинилового спирта; 1 (φ=0 %), 2 (φ=100 %).

выше $+75°C$ происходит резкое увеличение линейных размеров и деформации образцов. Это указывает, что температура

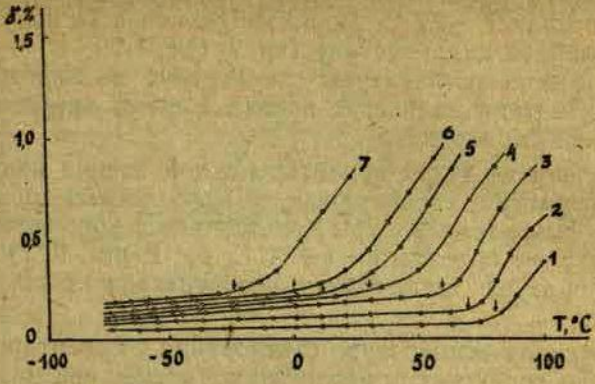


Рис. 4. Термомеханические кривые неориентированных образцов:
1 (φ=0 %), 2 (φ=10 %), 3 (φ=20 %), 4 (φ=40 %), 5 (φ=60 %), 6 (φ=80 %), 7 (φ=100 %).

стеклования сухого образца ПВС $+75°C$ (кр. 1, рис. 3 и рис. 4).

Как следует из серии термомеханических кривых (кр. 2—

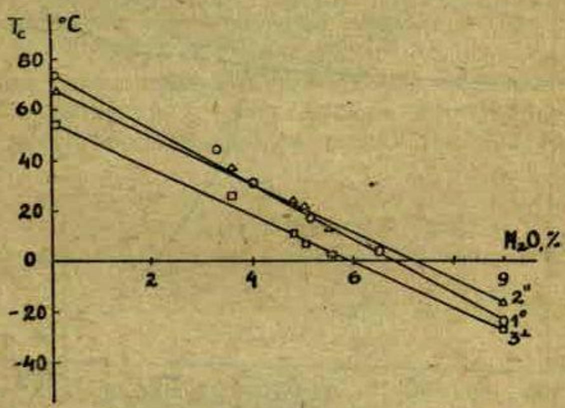


Рис. 5. Изменение температур стеклования в зависимости от количества абсорбированной воды. 1° — неориентированный образец, 2″ — ориентированный образец, взятый вдоль направления ориентации, 3 — ориентированный образец, взятый перпендикулярно направлению ориентации.

7, рис. 4), по мере увеличения влагосодержания в них соответственно уменьшаются температуры стеклования (кр. 1, рис. 5). Для пленки, выдержанной при φ=100%, температура стеклования составляет −25° С. Такая же величина Тс получена методом линейной дилатометрии (кр. 2, рис. 3).

Зависимость температуры стеклования от влагосодержания представлена на рис. 5, кривая 1 имеет приблизительно прямолинейный характер.

Исследование сухой ориентированной пленки показывает, что температура стеклования в направлении ориентации (+69° С) выше температуры стеклования в направлении перпендикулярном ориентации (+54° С, кр. 1, рис. 6, 7) и ниже, чем температура стеклования неориентированного образца (+75 °С).

Пониженная температура стеклования у ориентированного образца, по сравнению с неориентированным, связана с появлением напряженных сегментов в аморфных ориентированных областях макромолекул. Это способствует разрыву межмолекулярных связей, ответственных за процесс стеклования при более низких температурах.

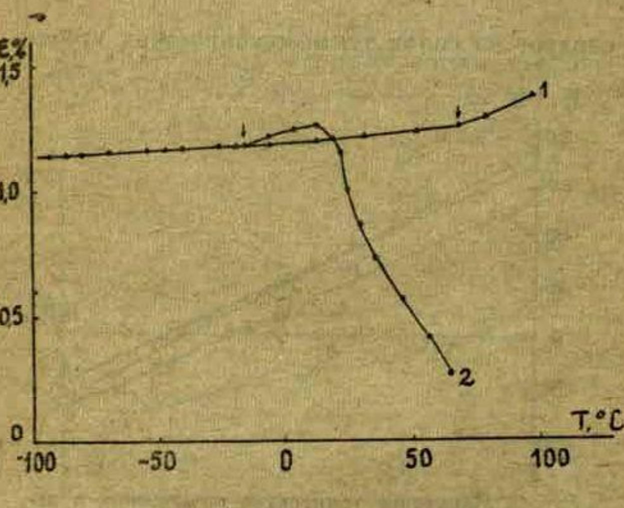


Рис. 6. **Дилатометрические кривые ориентированных образцов, взятых вдоль направления ориентации; 1 (φ=0 %), 2 (φ=100 %).**

Как известно, процесс стеклования протекает при вязкостях 10^{13} пз. Поскольку в направлении ориентации модуль упругости и вязкость системы больше, чем в направлении пер-

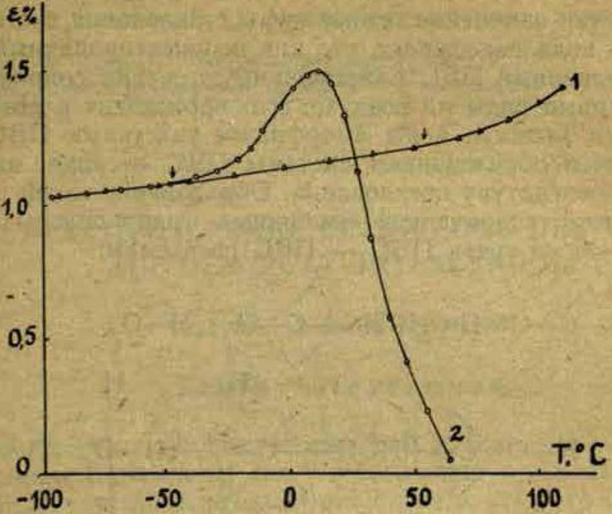


Рис. 7. Дилатометрические кривые ориентированных образцов, взятых перпендикулярно направлению ориентации; 1 (φ=0 %), 2 (φ=100 %).

пендикулярном ориентации, вязкость 10^{13} пз, обеспечивающая расстеклование образца, в направлении перпендикулярном ориентации, достигается при более низких температурах.

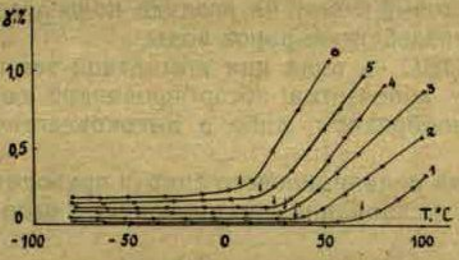
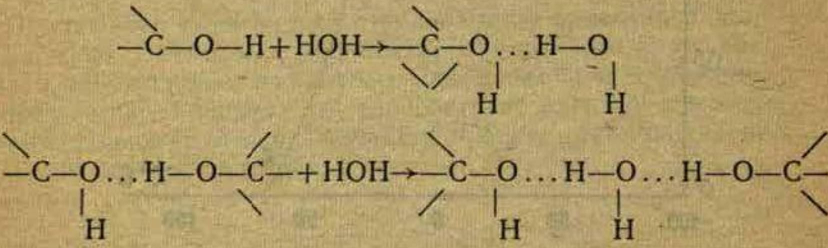


Рис. 8. Термомеханические кривые ориентированных образцов, взятых вдоль направления ориентации: 1 (φ=0 %), 2 (φ=20 %), 3 (φ=40 %), 4 (φ=60 %), 5 (φ=80 %), 6 (φ=100 %).

Как следует из рисунков 6, 7, 8, при увеличении влагосодержания в ориентированных образцах ПВС, температура стеклования понижается, причем разница в температурах стеклования в обоих направлениях сохраняется (рис. 5).

Характер изменения температуры стеклования системы полимер — вода показывает, что как неориентированный, так и ориентированный ПВС пластифицируются при соприкосновении с парами воды на воздухе. Это происходит в результате абсорбции молекул воды аморфными участками ПВС и заканчивается образованием системы ПВС — вода, имеющей общую температуру стеклования. Образование такой системы обусловлено гидратацией свободных гидроксильных групп ПВС, а также связи ПВС — ПВС по схемам:



В результате этого появляются ослабленные межмолекулярные водородные связи (5) и стеклование системы происходит при более низких температурах.

Выводы

Поливиниловый спирт на воздухе подвергается пластифицирующему воздействию паров воды.

Система ПВС — вода при комнатной температуре, в зависимости от количества абсорбированной воды, находится либо в стеклообразном, либо в высокоэластическом состоянии.

Ориентация поливинилового спирта приводит к понижению температуры стеклования по сравнению с неориентированной пленкой.

Температуры стеклования у ориентированных пленок в направлении ориентации на 10—15° С выше, чем в направлении перпендикулярном ориентации.

Поступило 25 V 1971

Литература

1. П. В. Козлов. Ж. В. Х. О. им. Менделеева. 1964, 9, 660.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., «Химия» 1967
3. И. Ф. Кайминь, А. П. Апинис. Ученые записки. Химия. 1970, 117, 204.
4. И. Ф. Кайминь. Пластические массы. 1966, 9, 62.
5. Б. Доложел. Коррозия пластических материалов и резин. М. «Химия». 1964.

EINE PLASTIFIZIERENDE EINWIRKUNG DES WASSERS AUF DEM POLYVINYLALKAHOL

A. Apinis, A. Buiva, I. Kaimiņš

Schlu folgerungen

Der Polyvinylalhohol, an die Luft gebracht, ist der plastifizierenden Einwirkung der Wasserdämpfe ausgesetat. Bei erhöhung der relativ Luftfeuchtigkeit ist eine stärkere Einwirkung zu beobachten, die Glasumvandlungstemperaturen nehmen ab, und das Polymer kann sich sowohl im Glaszustand, als auch im hochelastischen Zustand befinden.

Die linearen Größen der Probe des Polymers ändern sich nach der Orientierungsrichtung.

УДК 678.539.377

5

В. Я. Калькис, Э. Л. Раявее, А. М. Грантсбергс, И. М. Карлсон

О НЕКОТОРЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ОРИЕНТИРОВАННОЙ ОБЛУЧЕННОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

Приведены зависимости, показывающие влияние усадки и степени ориентационной вытяжки на прочностные свойства облученной полиэтиленовой пленки. Даны практические рекомендации по использованию пленки для упаковки предметов при наибольших прочностных показателях.

Рядом исследований [1, 2, 3] было показано, что у облученного полиэтилена после предварительной ориентации образцов, наблюдается сокращение их длины при нагреве. В работе [4] показано, что оптимальные прочностные и эластичные свойства имеет полиэтиленовая пленка (ПНП), облученная гамма-излучением до 20 *Мрад.* При этом сокращаемость пленки достигает 95% при температуре 105—110° С.

Рядом автором [5, 6] показано, что эффект обратимого сокращения свойствен лишь ориентированным системам вообще, причем он тем больше, чем выше степень ориентации наблюдается в высокоэластическом и в стеклообразном их состояниях. При этом сокращающаяся упругая сила (в аморфных прослойках) будет тем больше, чем выше температура и чем выше степень ориентации макромолекул [7]. Если в высокоориентированных пленках молекулы располагаются преимущественно в направлении ориентации, можно ожидать, что наибольший предел прочности и модуль упругости будет иметь несократившиеся ориентированные пленки.

Это важно для практики, если условия упаковки (напряжение в пленке и степень сокращения ее) таковы, что прочность пленки остается сравнительно большой, сокращающаяся упаковка будет плотной в течение длительного времени.

С целью выявления этих предположений у облученной полиэтиленовой пленки отечественного производства, где эффект «памяти» или сокращаемость при нагреве ярко выражены, нами исследовались зависимости: степень ориентационной вытяжки — сокращаемость — прочностные свойства.

Для исследования использовалась пленка толщиной 200 *мк*, облученная гамма-излучением до поглощенной дозы 20 *Мрад*.

Ориентацию образцов 100×10 *мм* производили в термостате при 20—40—60—80—100° С вдоль кристаллографической оси С. Степень ориентационной вытяжки менялась от 100 до 400%.

Для фиксации вновь возникшей структуры после ориентации (при любых температурах) образцы выдерживались при температуре 20° С в течение 10 *мин*.

На рис. 1 приведена зависимость прочности пленки от температуры ориентации.

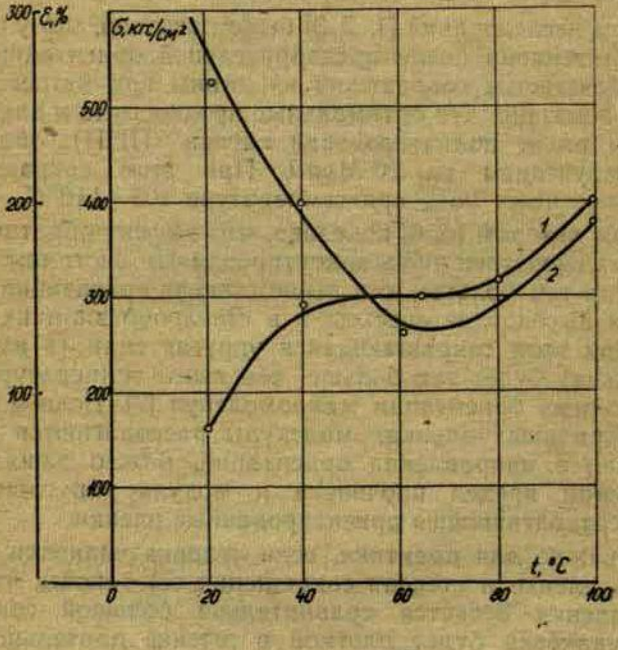


Рис. 1. Влияние температуры ориентации на прочностные свойства пленки (вытяжка 200%):

1 — прочность на разрыв, *2* — относительное удлинение.

Рис. 2 подтверждает вышеуказанное предположение, что степень сокращения влияет на прочностные свойства. Как видно из графика, при сокращении пленка теряет прочность в 2,5 раза.

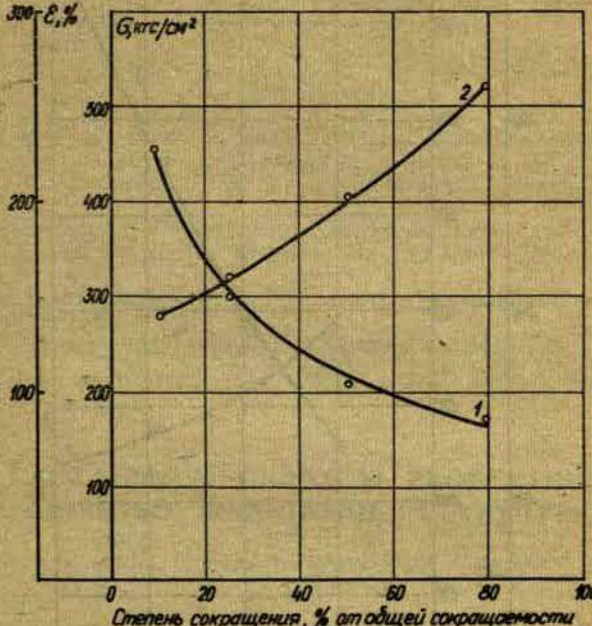


Рис. 2. Влияние сокращения пленки на прочностные свойства:

1 — прочность на разрыв, *2* — относительное удлинение

Удлинение пленки при сокращении увеличивается почти в 2 раза.

На рис. 3 показано, как влияет степень ориентационной вытяжки на прочностные свойства облученной пленки. Ориентацию проводили при 90° С с последующим охлаждением образца в вытянутом состоянии при 20° С. Увеличение степени ориентационной вытяжки для пленки толщиной 200 *мк* более

400% приводит к ее разрушению. При максимальной ориентации пленка имеет прочность порядка в 5 раз выше неориентированной.

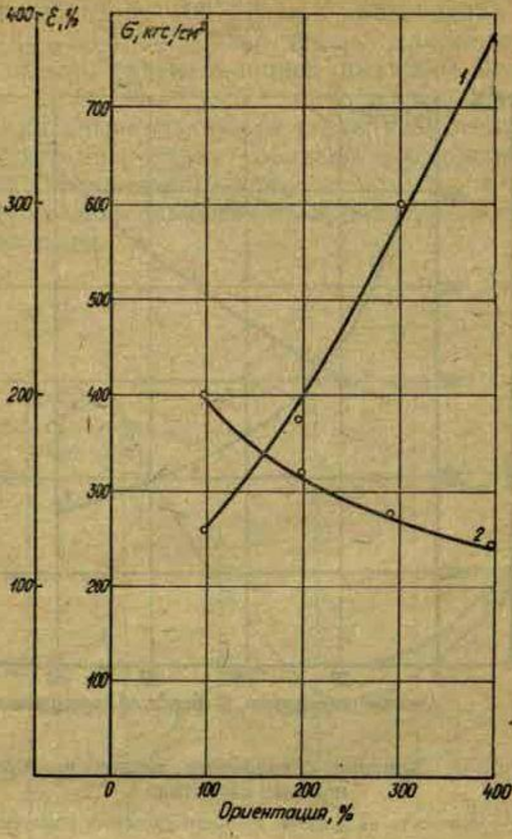


Рис. 3. Влияние степени ориентационной вытяжки на прочностные характеристики:

1 — прочность на разрыв, *2* — относительное удлинение.

Выводы

1. Показано, что прочность облученной и ориентированной полиэтиленовой пленки зависит от степени ее сокращения. При этом выявлено практическое условие, что упаковку пред-

метов в термоусадочную пленку следует проводить при малых степенях сокращения (15—20%), для сохранения большей прочности пленки, тем самым сохраняя внутреннее напряжение пленки.

2. Изучение прочностных свойств показало, что ориентацию следует проводить при температурах выше 90° С, т. к. прочность пленки после ориентационной кристаллизации при 20° С наивысшая.

Литература

1. В. Е. Гуль, М. Р. Рябова. Механика полимеров, 1965, 2, 21—26.
2. А. Чарлзби. Ядерные излучения и полимеры, М., ИЛ, 1962.
3. М. С. Берлянт, В. А. Карпов. Механика полимеров. 1967, 3, 392—394.
4. В. Я. Калькис и др. Пластические массы, 1968, 4, 39.
5. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, В. А. Каргин. ДАН СССР, 1966, т. 167, № 6.
6. Ю. М. Малинский, В. В. Гузеев и др. Высокомолекулярные соединения. 1964, 6, 1115.
7. Л. Грелоар. Физика упругости каучука. М., ИЛ, 1953.

Поступило 26 IV 1971

ON SOME MECHANICAL PROPERTIES OF AN ORIENTED IRRADIATED POLYETHYLENE FILM

V. Kalkis, E. Rajevee, I. Karlson, A. Grantsberg

Summary

The dependencies are given showing the influence of shrinkage and orientation expansion on the strength properties of the irradiated polyethylene film.

УДК 678.539.377

6

В. Я. Калькис, У. Э. Браслиньш, Э. Л. Раевее,
И. М. Карлсон, Э. А. Нейманис

О МЕТОДЕ ТЕРМОИМПУЛЬСНОЙ СВАРКИ ОБЛУЧЕННОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

Показано применение метода термоимпульсной вулканизирующей сварки полиэтилена.

В качестве вулканизирующих агентов использована прокладка из необлученного полиэтилена, пропитанная в растворе органических перекисей. Приведены прочностные характеристики сварного шва в зависимости от дозы облучения.

Известно, что полимерные материалы, обладающие пространственной структурой, имеют свойства весьма отличающиеся от структуры линейного порядка. В основном эти свойства выражаются заметным увеличением стойкости к различным растворителям, увеличением термостойкости и изменению физико-механических характеристик.

Полиэтилен, представляющий класс линейных полимеров, в процессе облучения ионизирующим излучением сшивается с образованием основных химических связей между соседними макромолекулами. Такое изменение структуры, наряду с ростом молекулярного веса, существенно сказывается на термостойкость полиэтилена; он не плавится и не течет при температуре выше температуры плавления (105—120° С) необлученного полимера вплоть до температуры термического разложения (выше 250—300° С). Эти свойства зависят в основном от степени гель-образования соответственно поглощенной дозы излучения [1, 2].

Эти качественные изменения полимера затрудняют сварку полиэтилена из-за неплавкости последнего. Вопрос сварки облученного полиэтилена мало изучен и определенных рекомендаций в этой области нет, хотя имеются некоторые сведения о ее принципиальной возможности в присутствии вулканизирующих агентов [3]. Проблема сварки является важной, например, в упаковке предметов в термоусадочную полиэтиленовую пленку в целях надежной герметизации или для соединения изделий из облученного полиэтилена с увеличенными термомеханическими свойствами, например, трубок для горячего водоснабжения и др. Каждый из вышеупомянутых видов облученного полиэтилена в зависимости от области применения имеет различную степень сшитости и дозу облучения, которая меняется в пределах 10—100 *Мрад*. Кроме того, при использовании термоусадочного полиэтилена мы сталкиваемся со значительной ориентацией пленки.

Нами были испробованы различные методы сварки облученного полиэтилена и определен метод термоимпульсной вулканизирующей сварки.

Сварка производилась на венгерском сварочном автомате ГЕР (ВОР 300) А. Пленка сваривалась и вырезались образцы по схеме а (рис. 1).

Подбирая опытным путем оптимальные режимы сварки облученной пленки, предварительная оценка качества шва

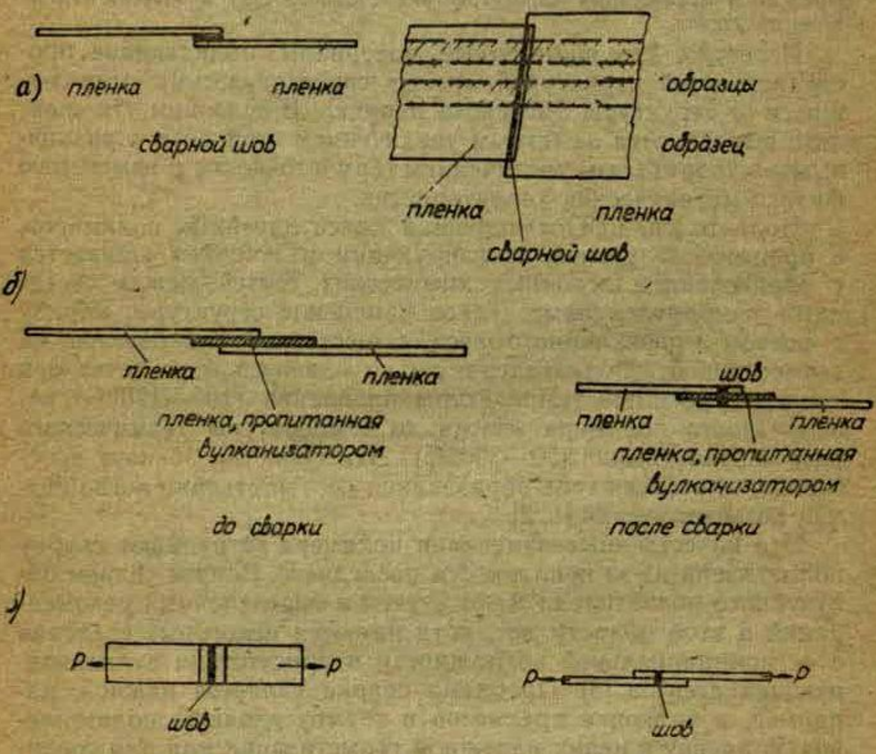


Рис. 1. Схема сварки облученного полиэтилена.

производилась визуально. Впоследствии производилась термоимпульсная сварка образцов с регистрацией следующих параметров: 1) время сварки, 2) время выдержки после отключения нагревательного элемента, 3) установка тепла электрода, 4) установка выравнивателя тепла, 5) количество импульсов.

Кроме того, проводились опыты вулканизационной сварки. Для этого по месту предполагаемого шва прокладывалась необлученная полиэтиленовая пленка, пропитанная вулканизирующим агентом (схема б). Направление силы при проверке сваренных швов строго перпендикулярно по отношению к линии шва (схема в). По данной методике испытывались образцы облученной пленки толщиной 200 *мк*. Толщина прокладки 35 *мк*. Пропитка прокладки производилась в растворе перекиси бензоила (ПБ) в бензоле и гидроперекиси изо-пропилбензола (ГИПЕРИЗ) в бензоле до 2-х суток. Наиболее эффективным оказался 3% раствор вулканизирующего агента.

Результаты испытаний отражены в таблице 1.

Таблица 1

Прочностные свойства сварных швов облученной полиэтиленовой пленки

Доза облучения Мрад	Условия сварки	Ориентированная пленка		Неориентированная пленка	
		кгс/см²	ε %	кгс/см²	ε %
20	Без прокладки	195	40	107	230
40	" "	146	50	80	92
60	" "	50	30	67	17
20	Прокладка необлуч. ПЭ	305	220	150	510
40	" " "	270	115	150	430
60	" " "	210	30	116	300
20	Прокладка необлуч. ПЭ с 3% ПБ	310	120	130	400
40	" " " "	290	90	125	410
60	" " " "	330	90	122	400
20	Прокладка необлуч. ПЭ с 3% ГИПЕРИЗ	250	140	135	360
40	" " " "	310	100	125	500
60	" " " "	270	86	111	300

Как видно из результатов испытаний, практически сварка без прокладки вулканизирующих агентов осуществима для пленки, облученной до дозы 15—20 *Мрад,* но требуется более жесткий режим сварки. Наибольшее значение прочности шва достигается при использовании прокладки из необлученного полиэтилена, т. е. прочность шва приближается к прочности самой пленки ($\sigma=120-150$ *кгс/см*^{2}).

При повышении дозы облучения увеличивается значение вулканизирующих агентов по причине увеличения «сшитости» макромолекул полиэтилена, что в свою очередь требует химической сшивки во время сварки. На рис. 2 показано влияние

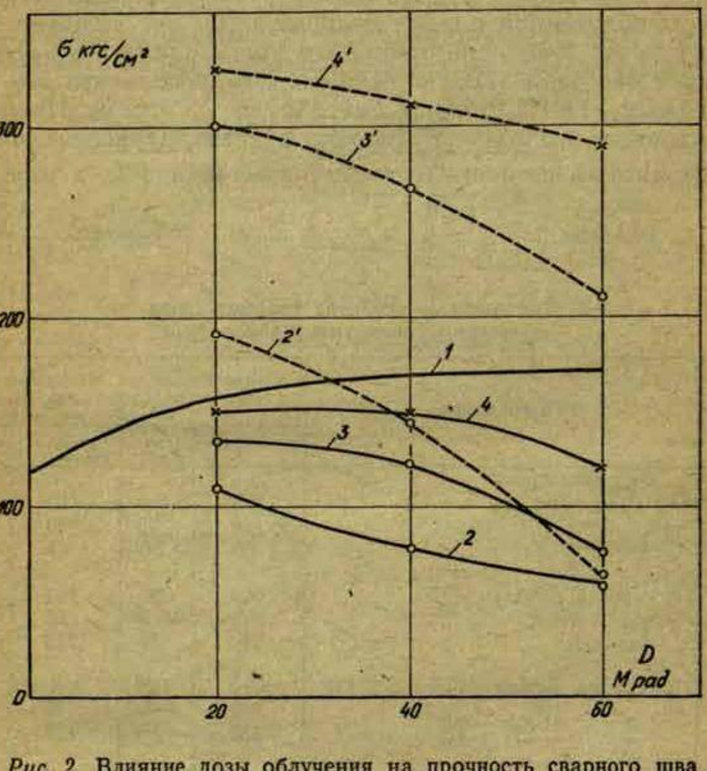


Рис. 2. Влияние дозы облучения на прочность сварного шва (пунктиром для пленки, ориентированной многоосно на 200 %):

1 — прочность пленки без шва, *2* — без прокладки, *3* — прокладка необлуч. ПЭ, *4* — прокладка необлуч. ПЭ, пропитанная 3% раствором гидроперекиси изопропилбензола (ГИПЕРИЗ).

дозы облучения на прочностные свойства сварного шва. Ориентация пленки также увеличивает прочность сварного шва; вероятно, эффект «памяти» при сварке способствует сцеплению и упрочнению межмолекулярных связей или отдельных областей кристаллической и аморфной части.

В итоге можно рекомендовать следующий режим сварки для облученной полиэтиленовой пленки:

время сварки — 24 *сек*;

время выдержки после сварки — 9 *сек*;

установка времени выравнивателя тепла — 4 *сек*;

установка тепла (количество импульсов) 7 *сек* (280° С);

Для доз 15—20 *Мрад* целесообразно применение прокладки из необлученного полиэтилена (толщ. 30—50 *мк*). Для доз выше 40 *Мрад* — применять прокладку необлученного полиэтилена, пропитанной в 3% ГИПЕРИЗе.

Выводы

1. Показана возможность термоимпульсной сварки облученной полиэтиленовой пленки. Пленка, облученная до дозы 15—20 *Мрад*, требует более жесткий режим сварки по сравнению с необлученной. Прокладка необлученного полиэтилена и ориентация пленки увеличивает прочность сварного шва.

2. Пленка, облученная дозами более 40 *Мрад*, требует вулканизирующую прокладку необлученного полиэтилена, пропитанную в 3% растворе органических перекисей.

Поступило 28 IV 1971

Литература

1. Э. Э. Финкель и др. Радиационная химия и кабельная техника. М., Атомиздат, 1968.

2. А. Чарлзби. Ядерные излучения и полимеры. М., «Иностранная литература», 1962.

3. Патент США, № 2936261, 1960.

ON THE METHOD OF THERMOIMPULSE WELDING OF THE IRRADIATED POLYETHYLENE FILM

V. Kalkis, U. Braslinsh, E. Rajevee, I. Karlson, E. Neimanis

Summary

The use of the method of thermoimpulse vulcanizing polyethylene welding is shown. An unirradiated polyethylene gasekt is used as vulcanizing agents.

УДК 678.539.377

6

В. Я. Калькис, А. М. Грантсберг, Э. Л. Раявее, И. М. Карлсон, Э. А. Нейманис

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБРАТИМОСТЬ ДЕФОРМАЦИИ ТЕРМОУСАДОЧНОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

Показано, что с увеличением температуры деформирования полиэтиленовой пленки, облученной до 10—25 *Мрад* последующее охлаждение вытянутой пленки при 20° С повышает остаточную деформацию. Поэтому практически ориентацию облученных пленок следует проводить близко к температуре плавления полиэтилена. Установлено влияние дозы облучения на остаточную деформацию и термоусадку полиэтиленовой пленки.

Известно, что у полимеров особенность их строения проявляется в так называемом упругом последействии [1, 2, 3], что позволяет получить сокращающиеся пленки. Исследованные закономерности обратимости линейных полимеров трактуется с позиции, основанной на представлениях о надмолекулярных структурах в полимерах и обратимость деформации объясняется тем, что при вытяжке не происходит полного разрушения связей между этими элементами [4]. У сшитых полимеров, в частности, облученного полиэтилена важную роль упругих элементов играют пространственные поперечные связи, стягивающие макромолекулы. Ориентационная кристаллизация такого полиэтилена во время, когда к нему приложено растягивающее усилие, позволяет зафиксировать молекулы полимера в растянутом состоянии. Повторное нагревание до температуры плавления кристаллитов приводит к релаксированию напряженных поперечных связей до первоначальных конфигураций, т. е. полимер приобретает «эффект памяти».

До сих пор влияние различных факторов, в том числе температуры, степени ориентации, дозы облучения, исходной морфологии и др. на обратимость деформации полиэтилена исследовано явно недостаточно.

В настоящей статье сделана попытка на примере облученного полиэтилена показать некоторые основные показатели при ориентации и усадки.

Экспериментальная часть

Для исследования была выбрана пленка из полиэтилена низкой плотности марки П2020-Т, толщиной 0,2 *мм*, облученная гамма-излучением радиационного контура РК-Л Института физики АН Латв. ССР до доз 10—25 *Мрад*.

Образцы пленки (50×10 *мм*) подвергали деформации в нагревательной камере КН-150 разрывной машины РМИ-60 по методике, описанной в работе [5]. Температура деформирования 20, 40, 60, 80, 100 и 120° С. При этом после растяжения

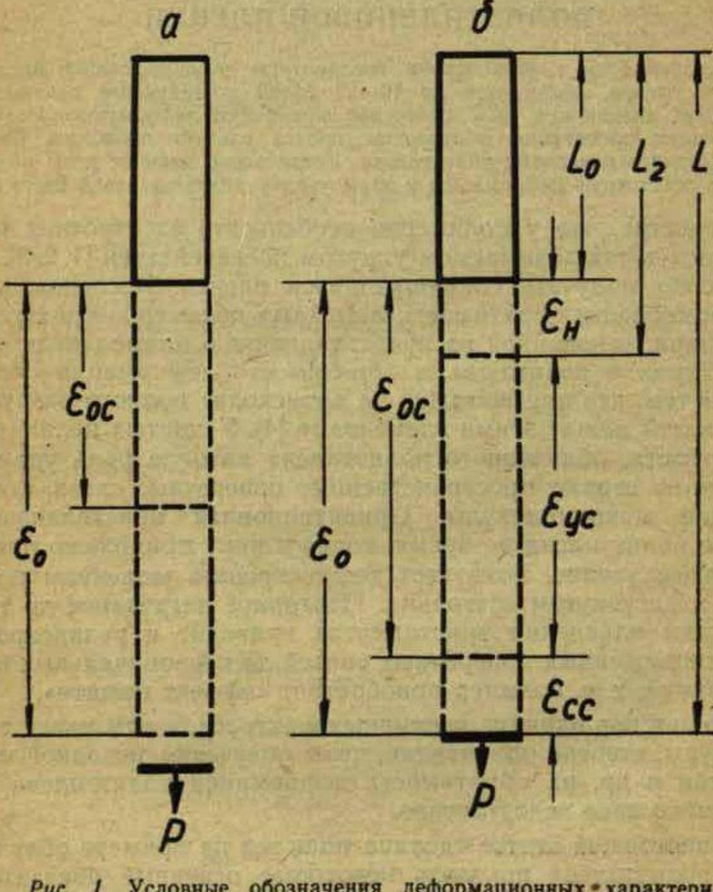


Рис. 1. Условные обозначения деформационных характеристик пленки.

при определенной температуре часть образцов разгружали (случай а, рис. 1), а другую часть выдерживали под нагрузкой в течение 10—15 *мин* при 20° С (случай б), чтобы придать устойчивость возникшей структуре. Усадку образцов пленки, зафиксированных ориентационной кристаллизацией при 20° С, проводили в воздушной нагревательной печи в течение 15 *мин* при температуре 105—110° С между двумя листами бумаги, сверху посыпанных тальком. Сократившиеся образцы при этом получались без морщин и складок.

Для характеристики исследованных зависимостей принимали следующие условные обозначения, рис. 1, где

ε_o — общая деформация, которая развивается во время опыта;

ε_{oc} — деформация, оставшаяся в образце после снятия нагрузки Р при любых температурах деформирования;

ε_{yc} — обратимая часть деформации, исчезающая при температуре усадки;

ε_H — необратимая часть деформации;

ε_{cc} — часть общей деформации, которая исчезает после снятия деформирующей нагрузки Р после выдержки при температуре равной 20° С;

L_0 — длина образца до предварительной ориентации;

L_1 — общая длина образца после ориентации;

L_2 — длина ориентированного образца после усадки.

Согласно проведенной работе [5] усадку также можно характеризовать коэффициентом остаточного удлинения (коэффициентом усадки) $K=L_2/L_0$. $K=1$, если сокращаемость пленки достигает 100%.

Результаты и их обсуждение

Влияние температуры деформирования на обратимость деформации облученной пленки изучали при общей деформации $\varepsilon_o=200\%$. Известно, что общая деформация $\varepsilon_o=\varepsilon_{yn}+\varepsilon_{эл}$ ε_{yn} — упругая деформация, связана с подвижностью звеньев макромолекул внутри статического сегмента молекулярной цепи. Время реакции крутильных колебаний звеньев 10^{-9} сек [6] почти не зависит от напряжений и температуры, поэтому развивается мгновенно и является полностью обратимой. — высокоэластичная деформация связана с перемещением более крупных участков (надмолекулярных образований). Время релаксации зависит от напряжений и температуры.

Часть ее фиксируется охлаждением образца от температуры деформации до 20° С. Является ли оставшаяся деформация ε_{oc} полностью обратимой или наряду с высокоэластичной деформацией в образцах развивается необратимая, определяли усадкой пленки при температуре близкой к плавлению полиэтилена. Величину задержанной высокоэластичной деформации определяли путем снятия нагрузки сразу после вытяжки образца.

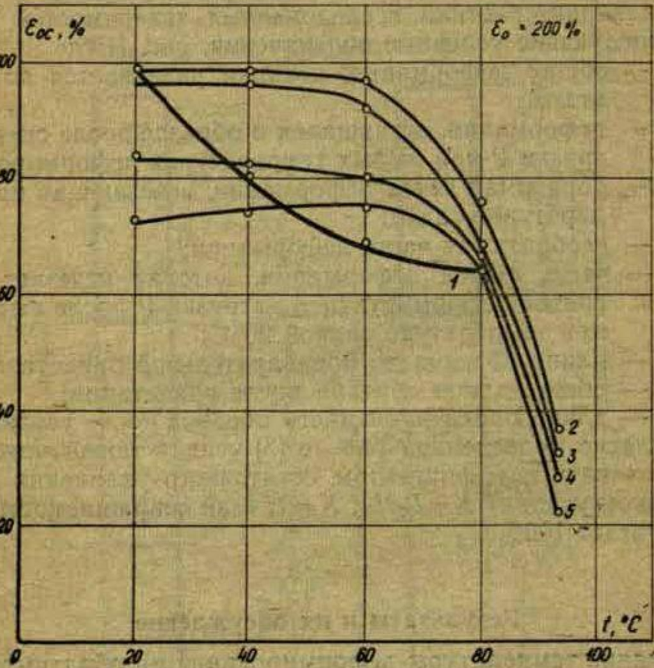


Рис. 2. Зависимость остаточной деформации ε_{oc} от температуры деформирования. Сила деформации снята сразу. *Мрад:* 1 — необлученный, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20, 5 — 25.

Как видно из рис. 2, при температурах 20—60° С оставшаяся деформация ε_{oc} составляет ~40% от ε_o. С увеличением температуры повышается интенсивность протекания релаксационных процессов за счет упругих свойств поперечных связей.

Выдержка 10 *мин* при 20° С в растянутом состоянии резко повышает остаточную деформацию. При 20° С она повышается до 50—85% от ε_o, в зависимости от дозы облучения, рис. 3.

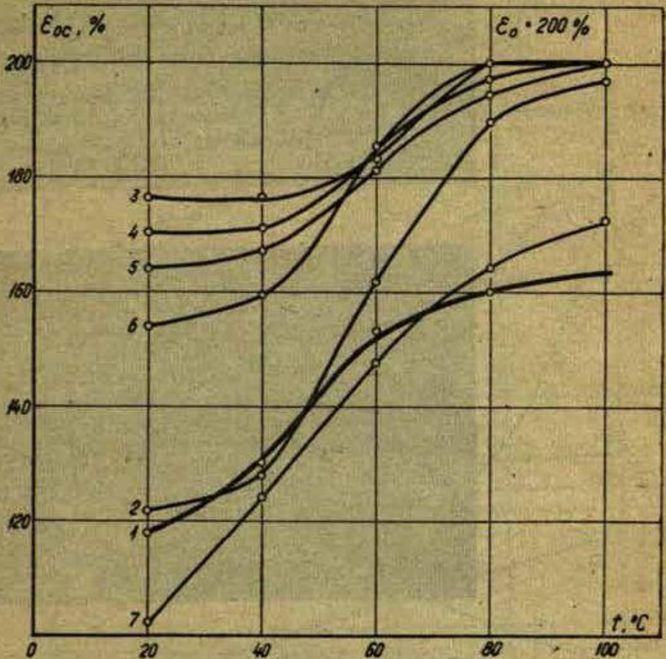
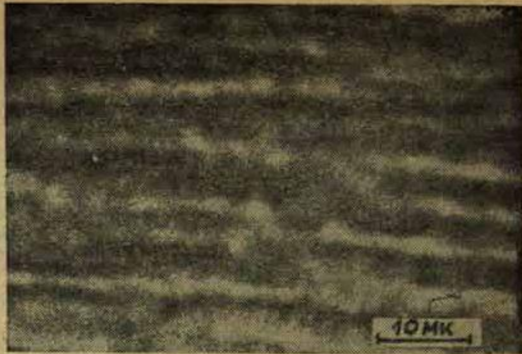


Рис. 3. Зависимость остаточной деформации от температуры деформирования. Доза облучения, *Мрад*:
при 20° С. Доза облучения, *Мрад*:
1 — необлученный, *2* — 10, *3* — 13, *4* — 15, *5* — 18, *6* — 20, *7* — 25.

С повышением температуры ε_{oc} выдержанных образцов растет и при 100° С практически достигает величину общей деформации ε_o. Это показывает, что практически ориентацию пленки следует проводить при температурах близких к плавлению полиэтилена. Рассмотрение надмолекулярных структур также показало, что деформация при температурах плавления полиэтилена с последующей выдержкой при 20° С в растянутом состоянии показывает наличие сферолитообразной структуры. Образцы, деформированные при 20—60° С имеют резко выраа)



б)

в)

Рис. 4. Микрофотографии пленки, облученной дозой 20 *Мрад* при различных режимах деформации.

а) — недеформированная,
б) — деформированная при 20° С,
в) — деформированная при 100° С.

женную ламелярную структуру. При этом возможны различные разрушения межсферолитных образований, например, расщепление фибрилл и разрушение С—С связей, что в конечном счете приводит к микроперфорации пленки и она становится непригодной для герметизации упаковок и т. д. На рис. 4 показаны микрофотографии пленки, облученной дозой 20 *Мрад* при различных режимах деформации.

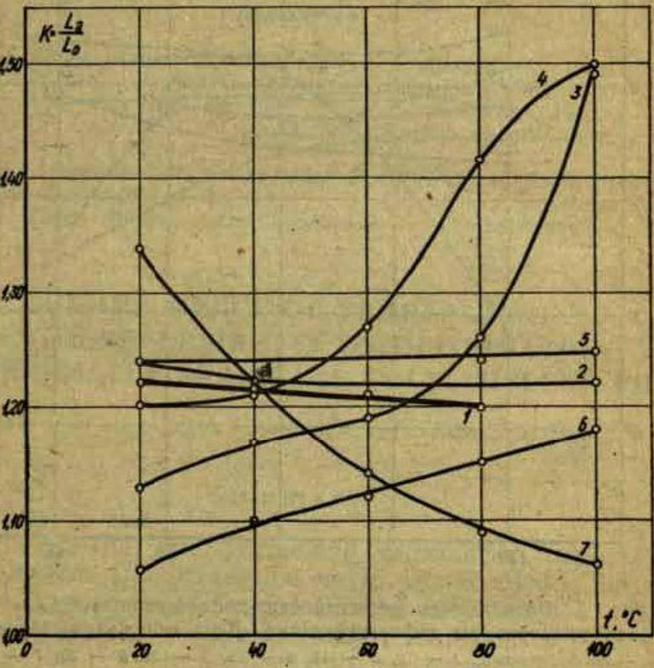


Рис. 5. Зависимость коэффициента усадки К от температуры деформирования. Доза облучения, *Мрад*:
1 — необлученный, *2* — 10, *3* — 13, *4* — 15, *5* — 18, *6* — 20, *7* — 25.

На рис. 5 показано, как влияет доза облучения на коэффициент усадки образцов, деформированных при различных температурах. Как видно, при дозе 20 *Мрад* полиэтилен имеет наилучшие показатели усадки, т. е. образец приобретает практически первоначальную форму при любых температурах деформирования.

Изменение обратимости деформации $\varepsilon_{ус}/$ представляет интерес для характеристики усадки, связанной со структурой пленки. Как видно из рис. 6, деформация $\varepsilon_{ос}$ складывается из задержанной высокоэластичной и необратимой. Бо-

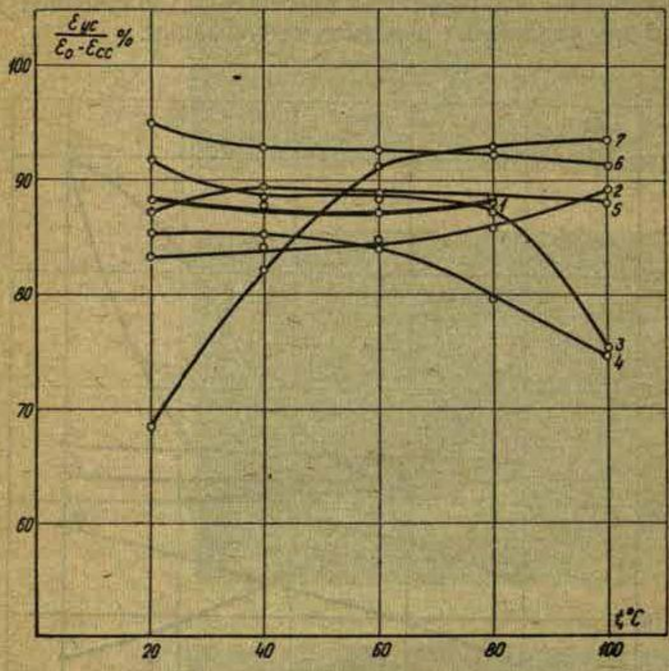


Рис. 6. Зависимость обратимости деформации $\varepsilon_{ус}/\varepsilon_{cc}$ — ε_{cc} от температуры деформирования. Доза облучения, Мрад:
1 — необлученный, *2* — 10, *3* — 13, *4* — 15, *5* — 18, *6* — 20, *7* — 25.

лее ярко это выражено при малых дозах облучения — до 15 *Мрад.* Резкая зависимость усадки образца от температуры деформирования при дозе 25 *Мрад,* очевидно, связана с увеличением жесткости поперечных связей при сшивании.

Выводы

1. С увеличением температуры деформирования повышается высокоэластичная часть деформации полиэтиленовой пленки, облученной дозами 10—25 *Мрад,* которую можно фик-

сировать охлаждением при 20° С в деформированном состоянии. Практически ориентацию пленок следует проводить близко к температуре плавления полиэтилена.

2. Обратимость деформации наибольшая у образцов, облученных дозой 18—20 *Мрад*, при любых температурах деформирования и составляет 90—95% от общей деформации.

Поступило 10 V 1971

Литература

1. Д. Д. Ферри. Вязко-упругие свойства полимеров. М., 1964.
2. В. Е. Гуль, М. Р. Рябова. Механика полимеров. 1965, 2, 21—26.
3. Б. С. Косаткин, В. Д. Гринюк. Механика полимеров. 1968, 1, 3—10.
4. В. М. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин. Высокомолекулярные соединения. 1964, 6, 1132.
5. У. Э. Браслиньш, В. Я. Калькис, Э. Л. Раявее, Я. Я. Лаукевиц. Пластические массы. 1968, 4, 39.
6. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. М., «Химия». 1969.

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE REVERSIBILITY OF DEFORMATION OF A THERMALLY SHRINKABE POLYETHYLENE FILM

V. Kalkis, E. Rajevee, A. Grantsberg, I. Karlson, E. Neimanis

Summary

It is shown, that with increasing deformation temperature of a polyethylene film irradiated up to 10—25 Mrad, the subsequent cooling of the expanded film at 20°C leads to an increase in the set. Therefore practically orientation of irradiated films should be performed closely to the polyethylene melting temperature. The influence of the irradiation dose on the set and on the thermal shrinkage of the polyethylene film is shown.

УДК 674.048 : 542.952.6

3 И. М. Карлсон, К. П. Швалбе

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ АЦЕТИЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ КЕТЕНА НА ГИДРОФОБНОСТЬ ДРЕВЕСИНЫ

Приведены результаты экспериментальных исследований возможности улучшения гидрофобных свойств древесины путем обработки древесины кетеном с целью введения в нее ацетильных групп и получения ацетилированной древесины.

Одним из способов улучшения свойств природной древесины без нарушения ее структуры является ацетилирование [1]. При ацетилировании гидроксильные группы компонентов древесины замещаются ацетильными группами, которые менее гидрофильны по сравнению с гидроксильными. Поэтому в результате ацетилирования снижается влагопоглощение, водопоглощение и разбухание древесины [2].

В литературе известны способы ацетилирования древесины уксусным ангидридом [3, 4, 5]. Химическая реакция ацетилирования древесины уксусным ангидридом выражается следующей схемой:

$$ROH + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow ROOCCH_3 + CH_3COOH$$

В реакции образуется ацетилированная древесина и уксусная кислота. Последняя в значительной мере является побочным продуктом реакции и должна быть после обработки удалена, что достигается обычно путем нагревания. Регенерация уксусной кислоты связана с дополнительными расходами.

В нашей работе предпринята попытка избежать образования побочного продукта, применяя как ацетилирующий агент кетен. Реакция ацетилирования древесины кетеном протекает в основном по следующей схеме:

$$ROH + CH_2{=}C{=}O \rightarrow ROOCCH_3$$

Для ацетилирования кетеном образцов древесины заболонной части сосны размерами 30×30×10 мм (последний размер вдоль волокон) была разработана лабораторная методика [8], при применении которой вес образцов увеличивался в зависимости от условий режима до 26%.

В практике ацетилирования древесины уксусным ангидридом принято прирост веса образцов рассматривать как «степень ацетилирования» на основании того, что прирост веса образцов приблизительно совпадает с количеством (по весу) ацетильных групп, определенных химическим путем.

Мы считали необходимым проверить, насколько степень ацетилирования с помощью кетена (прирост веса образцов) соответствует в наших опытах количеству связанных в древесине ацетильных групп. Для этого в ацетилированных образцах древесины было определено количество ацетильных групп по методике, описанной в литературе [6]. В результате исследований выяснилось, что прирост веса образцов в среднем превышает на 3,4% среднее количество аналитически определенных ацетильных групп. По данным литературы [7] известно, что кетен при реакциях ацетилирования хлопчато-бумажных ниток образует некоторое количество полимеров, при-

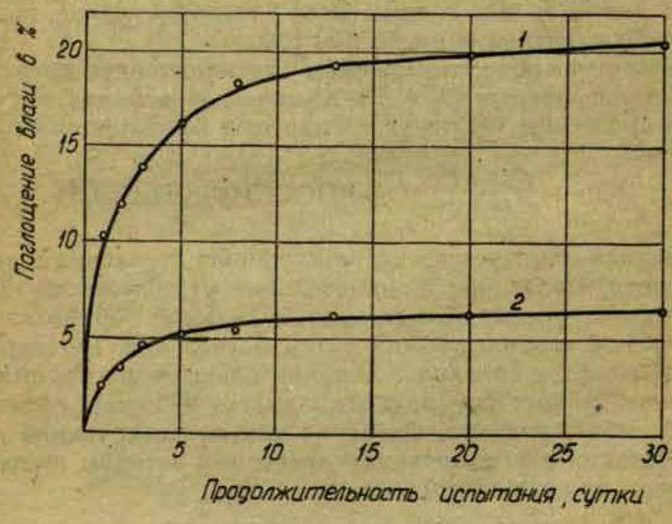


Рис. 1. Диаграмма влагопоглощения ацетилированной древесины по сравнению с контрольной:

1 — контрольная древесина, *2* — ацетилированная древесина.

дающих продукту ацетилирования коричневый оттенок. Относительно древесины подобных сведений не имеется и вопрос о причине упомянутой разницы веса должен быть еще дополнительно исследован.

Для определения влагопоглощения было взято 20 ацетилированных образцов с увеличением веса в пределах от 19,8 до 23%. Определение производилось согласно ГОСТу 11487-65. Результаты испытаний отражены в диаграмме, рис. 1.

На рис. 1 видно, что влагопоглощение образцов древесины сосны составляет для контрольных образцов 20,4%, для ацетилированных образцов 6,4%, т. е. влагопоглощение древе-

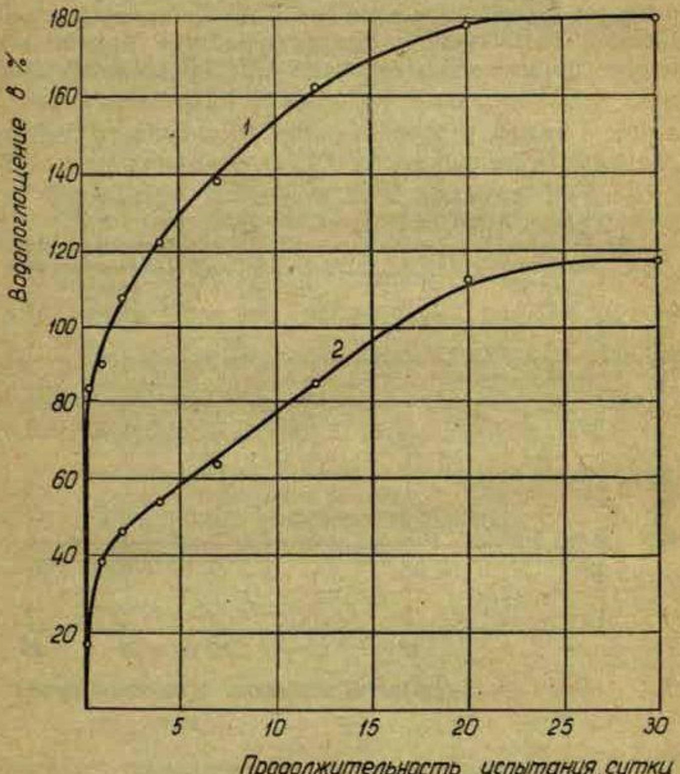


Рис. 2. Диаграмма водопоглощения ацетилированной древесины по сравнению с контрольной:

1 — контрольная древесина, *2* — ацетилированная древесина.

сины в результате ацетилирования уменьшилось по сравнению с натуральной древесиной на 68,6%.

Для определения водопоглощения было взято 20 ацетилированных образцов с увеличением веса в пределах от 19,2 до 22,8%. Определение производилось согласно ГОСТу 11488-65. Результаты испытаний приведены в диаграмме, рис. 2.

На рис. 2 видно, что водопоглощение образцов древесины сосны составляет для контрольных образцов 180,5%, для ацетилированных — 117,2%, т. е. водопоглощение древесины в результате ацетилирования уменьшилось по сравнению с необработанной древесиной на 35,1%.

30 ацетилированных образцов древесины сосны, увеличение веса которых было в пределах от 20 до 24%, были проверены на линейное разбухание в тангентальном и радиальном направлениях по методике согласно ГОСТу 11488-65. Экспериментальные результаты исследований приведены в рис. 3.

На рис. 3 видно, что разбухание у контрольной древесины в тангентальном направлении 9,43%, в радиальном — 5,82%,

Рис. 3. Диаграмма разбухания ацетилированной древесины по сравнению с контрольной:

1 — контрольная древесина в тангентальном направлении, *2* — контрольная древесина в радиальном направлении, *3* — ацетилированная древесина в тангентальном направлении, *4* — ацетилированная древесина в радиальном направлении.

а у древесины, ацетилированной кетеном, соответственно — 2,20% и 1,80%. Следовательно, разбухание ацетилированных образцов древесины уменьшилось в тангентальном направлении на 76,6%, в радиальном — на 69%.

Выводы

Древесина заболонной части сосны, ацетилированной с помощью кетена, по сравнению с натуральной древесиной поглощает влаги в 3 раза и воды в 1,5 раза меньше, чем натуральная древесина.

Разбухание в тангентальном направлении уменьшается в 4,3 раза, в радиальном направлении — в 3,2 раза.

Поступило 15 IV 1971

Литература

1. К. П. Швалбе, И. О. Озолиня, Я. Я. Витолиньш. Модификация древесины способом ацетилирования. Пластификация и модификация древесины. Рига, «Зинатне», 1970.

2. Э. С. Джан, Л. Э. Уайз. Ацетилированная древесина. Сб.: Химия древесины, т. 2, М., 1960, с. 251—253.

3. A. J. Stamm. Wood and cellulose science. New-York. Ronald, 1964, 329—333.

4. Химия древесины и целлюлозы. Изд. АН СССР, М.—Л., 1962.

5. Я. Я. Витолиньш. Исследование и усовершенствование технологического процесса ацетилирования древесины ангидридом уксусной кислоты. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук. 1970.

6. Г. Н. Кастерина, Л. С. Каленина. Химические исследования синтетических смол и пластических масс. М., 1963.

7. С. А. 1949, 43, 5595. С. Hamalainen, J. D. Reid.

8. Ученые записи ЛГУ. Физико-химические свойства конденсированных систем, Рига, 1972.

INFLUENCE OF CHEMICAL CHANGE IN THE RESULT OF ACETYLATION ACTION OF KETENE ON THE HYDROFOBIC PROPERTIES OF WOOD

I. Karlson, K. Shvalbe

Summary

Pine wood acetylated with ketene comparing to natural wood absorbs moisture 3 times less and water 1,5 times less.

Swelling in tangential direction decreases 4,5 times and that in radial direction 3,2 times.

УДК 674.048 : 542.952.6

2) *И. М. Карлсон*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДРЕВЕСИНЫ, АЦЕТИЛИРОВАННОЙ КЕТЕНОМ

Проводятся результаты исследований физико-механических свойств древесины, ацетилированной кетеном.

Химическая модификация древесины является способом создания новых материалов, отличных по своим свойствам от натуральной древесины. Свойства полученных продуктов должны быть тщательно изучены в целях эффективного применения на практике. Одним из способов модифицирования древесины для стабилизации ее формы и размеров и придания ей биологической стойкости является ацетилирование [1, 2]. По литературным данным известно, что механические свойства древесины, ацетилированной уксусным ангидридом, изменяются мало; несколько снижаются показатели предельной прочности при перерезании и растяжении [3, 4]. Возможно, что это снижение вызывается наличием в древесине уксусной кислоты, образующейся при реакции ацетилирования уксусным ангидридом, для удаления которой применяется нагревание, что может повлиять на структуру древесины, следовательно, и на физико-механические свойства.

Целью наших исследований было определение основных физико-механических свойств древесины, ацетилированной с помощью кетена. Поскольку ацетилирование древесины кетеном происходит без образования уксусной кислоты, можно предположить, что физико-механические свойства древесины окажутся лучше соответствующих свойств древесины, ацетилированной уксусным ангидридом.

Для определения физико-механических свойств были изготовлены образцы заболонной части древесины сосны по 40 штук для всех видов испытаний согласно соответствующим государственным стандартам. По 20 штук из каждого вида образцов были ацетилированы газообразным кетеном по методике [5]. Остальные образцы использованы как контрольные.

Подготовленные образцы подвергались исследованиям на прочность согласно государственным стандартам на испытание древесины (ГОСТ 11483-65-ГОСТ 1149965).

Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1

Вид проверки на прочность	Среднее увеличение веса ацетилированной древесины в %	Предельная прочность контрольной древесины, кГ/см² при W=15%	Предельная прочность ацетилированной древесины, кГ/см² при W=15%	Улучшение прочности в %
1	2	3	4	5
Предельная прочность при растяжении вдоль волокон	18,5	743	945	+27
Предельная прочность при скалывании вдоль волокон	20,1	83,4	89,8	+8
Предельная прочность при перерезании в радиальном направлении	22,2	359	361	+0,6
Предельная прочность при перерезании в тангентальном направлении	22,7	351	357	+1,7
Статическая твердость в тангентальном разрезе	14,6	237	268	+13
Статическая твердость в радиальном разрезе	14,8	234	256	+9
Статическая твердость в торцевом разрезе	15,1	330	390	+18
Предел прочности при сжатии вдоль волокон	24,3	436	481	+10
Предельная прочность при статическом изгибе	13,9	710	810	+14

Выводы

Проведенные испытания показывают, что предел прочности древесины, ацетилированной кетеном, по сравнению с образцами натуральной древесины по всем видам испытаний на прочность незначительно улучшается. Как положительное явление следует отметить увеличение статической твердости на 18%.

Поступило 18 IV 1971

Литература

1. К. П. Швалбе, И. О. Озолиня, Я. Я. Витолиньш. Модификация древесины способом ацетилирования. Пластификация и модификация древесины. Рига, «Зинатне», 1970.

2. И. О. Озолиня, К. П. Швалбе. Ацетилирование древесины и биологическая проверка ацетилированных образцов. Известия АН Латв. ССР № 9 (230), 5—59, 1966.

3. W. A. Dreher. Mechanical Properties of Acetylated Wood. Forest. Produkts Jouranal, february, 1964, 66 — 68.

4. Я. Я. Витолиньш. Исследование и усовершенствование технического процесса ацетилирования древесины ангидридом уксусной кислоты. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук. Елгава, 1970.

5. Ученые записи ЛГУ. Физико-химические свойства конденсированных систем. Рига, 1972.

PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF WOOD ACETYLATED WITH KETENE

I. Karlson

Summary

The tests carried out show maximum strain of wood acetylated with ketene to improve to a great extent when compared to natural wood samples. The increase in statical hardness by 18% is worth noting.

УДК 674.048 : 542.952.6

3 *И. М. Карлсон, К. П. Швалбе*

МЕТОД АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ГАЗООБРАЗНЫМ КЕТЕНОМ

Сконструирована лабораторная установка для ацетилирования образцов древесины газообразным кетеном. Опытным путем установлены параметры оптимального режима ацетилирования.

В последние годы большое внимание в науке уделяется проблеме модификации древесины с целью рационального использования лесных богатств. Среди методов, используемых для улучшения эксплуатационных свойств древесины, заслуживает внимание метод изменения природы активных функциональных групп компонентов древесины путем ацетилирования с целью улучшения гидрофобности [1, 2].

Обычно ацетилирование древесины осуществляют уксусным ангидридом [3, 4]. При этом на каждую введенную в древесину ацетильную группу согласно реакции образуется одна молекула уксусной кислоты, которая должна быть после реакции удалена из древесины.

Нами разработан метод ацетилирования древесины газообразным кетеном, при котором уксусная кислота не образуется и реакция происходит по теоретической схеме:

$$ROH + CH_2{=}C{=}O \rightarrow ROOCCH_3$$

Кетен при обычных температурах представляет собой ядовитый газ с температурой кипения — 41° С. Кетен является эффективным ацетилирующим агентом [5].

По данным литературы спирты и фенолы реагируют с кетеном гладко только в присутствии катализаторов [6]. Наиболее активными катализаторами при ацетилировании кетеном являются кислоты, например, серная кислота, хлорная кислота, кроме того, пиридин и др. [7]. Ацетилирование целлюлозы кетеном возможно только в присутствии кислот, например, уксусной [8]. Можно было предположить, что кетен при воздействии на древесину, по аналогии с целлюлозой, будет, как ацетилирующий агент, мало активным. Тем не менее оказалось, что при повышенной температуре в пределах от 50 до 80° С кетен гладко реагирует с древесиной без применения катализаторов.

Описано много методов получения кетена, например, пиролизом ацетона [9], дебромированием бромацетилбромида [10], пиролизом уксусной кислоты, уксусного ангидрида [11] или дикетена [12]. Последний метод дает лучшие выходы кетена.

В наших исследованиях мы получали кетен путем пиролиза дикетена при температуре 500—600° С, для чего была конструирована лабораторная аппаратура, схема которой изображена на рис. 1.

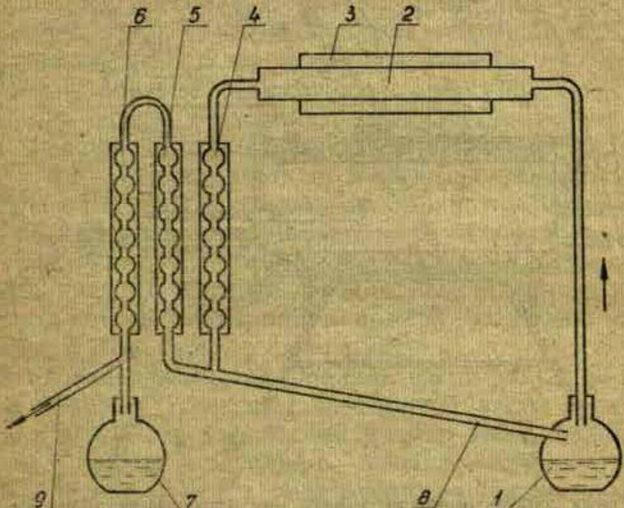


Рис. 1. Схема лабораторной установки пиролиза дикетена.

1 — испаритель дикетена,
2 — трубка пиролиза дикетена,
3 — муфельная печь,
4, 5, 6 — водяные холодильники,
7 — уловитель непиролизованного дикетена,
8 — трубка для возвращения дикетена в испаритель,
9 — трубка для выхода полученного кетена.

Ход пиролиза дикетена протекает следующим образом: пары дикетена из испарителя (при температуре 126° С) поступают в трубку пиролиза, где поддерживается температура 550° С и происходит частичная деполимеризация дикетена. Смесь, состоящая из газообразного кетена и остатков дикетена, проходит через три последовательно соединенных водяных холодильника, где происходит конденсация паров дикетена, который возвращается снова на пиролиз· Полученный газообразный кетен вводят в установку ацетилирования древесины.

Для ацетилирования древесины кетеном изготовлена лабораторная установка, схема которой изображена на рис. 2.

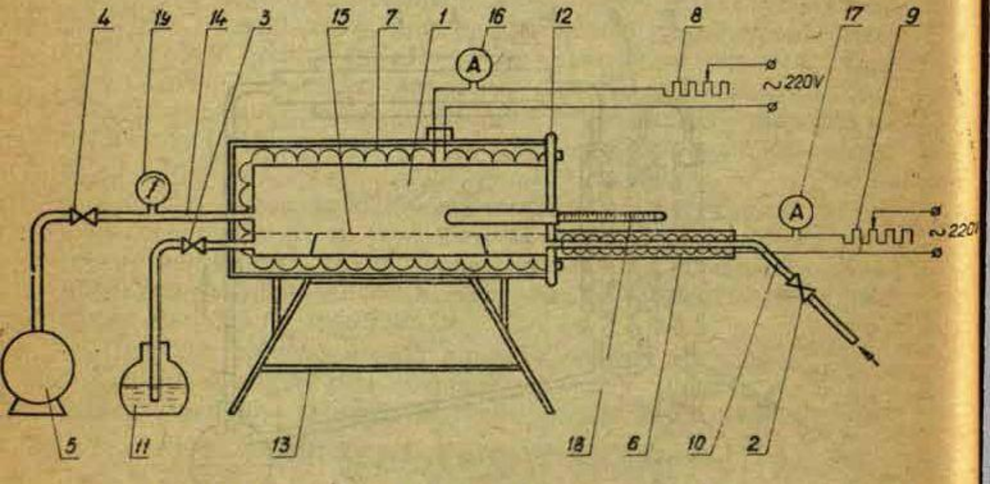


Рис. 2. Схема лабораторной установки ацетилирования древесины кетеном.

1 — реакционная камера,
2, 3, 4 — краны,
5 — вакуумный насос,
6 — нагревательные элементы трубки введения кетена,
7 — нагревательные элементы реакционной камеры,
8, 9 — реостаты,
10 — трубка введения кетена,
11 — уловитель непрореагировавшего кетена,

12 — затвор реакционной камеры,
13 — штатив,
14 — кварцевая трубка для удаления воздуха из реакционной камеры,
15 — подставка для укладки образцов,
16, 17 — амперметры,
18 — термометр,
19 — манометр.

Камера ацетилирования образцов древесины изготовлена из стальной нержавеющей трубы диаметром 150 *мм*, длиной 500 *мм*. В камере помещена подставка из кварцевого стекла с отверстиями для укладки образцов. Реакционная камера соединена с кварцевой трубкой диаметром 12 *мм*, через которую в камеру ацетилирования вводится кетен. Для придания пропускаемому кетену и образцам древесины определенной температуры вокруг трубки введения кетена и между двойными стенками реакционной камеры размещены спирали сопротивления, которые подключены к электрической сети. Для уменьшения потери тепловой энергии электрические спирали трубки введения кетена изолированы асбестовой тканью толщиной 1 мм. Интенсивность подогрева регулируется реостатами. Для отсасывания воздуха из обрабатываемых образцов перед ацетилированием реакционная камера подключена к вакуумному насосу, который обеспечивает вакуум с остаточным давлением до 5 *мм* рт. ст. Для улавливания непрореагировавшего кетена реакционная камера соединена с колбой, содержащей 20% раствор едкого натра.

Для проведения ацетилирования изготовляют экспериментальные образцы древесины заболонной части сосны размерами $30\times30\times10$ *мм* (последний размер вдоль волокон). Образцы высушивают в течение 6—8 часов в сушильном шкафу при температуре $103\pm2°$ С. Высушенные образцы помещают в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах с точностью до $\pm0{,}01$ г. Для ацетилирования образцы по 20 штук из каждой серии помещают в реакционную камеру, закрывают краны 2 и 3, кран 4 остается открытым и подключают камеру к вакуумному насосу. Образцы вакуумируют 2 часа. За 30 минут до окончания вакуумирования нагревательные элементы реакционной камеры подключают к электрической сети и реостатами устанавливают обогрев на 55° С. Положение реостатов не меняют до конца эксперимента. После окончания вакуумирования закрывают кран 4 и медленно через кран 2 вводят кетен в реакционную камеру. Когда давление в камере ацетилирования достигает давления атмосферы, открывают кран 3 и непрореагировавший кетен пропускают в колбу с раствором едкого натра. Через 6 часов прекращают подачу кетена, нагревательные элементы отключают от электрической сети, открывают затвор реакционной камеры и вынимают обработанные кетеном образцы. Образцы помещают в вытяжной шкаф на 3 часа для испарения кетена, затем образцы сушат в течение 3-х часов при температуре 103±2° С. После высушивания образцы в эксикаторе охлаждают до комнатной температуры, взвешивают и определяют увеличение веса. Увеличение веса образцов в результате ацетилирования кетеном определяют по формуле:

$$S = \frac{(G_2 - G_1) \cdot 100}{G_1} \%$$

где S — увеличение веса образцов в процентах,

G_1 — вес абсолютно сухого образца древесины до ацетилирования в граммах,

G_2 — вес абсолютно сухого образца древесины после ацетилирования в граммах.

Таблица 1

Изменение прироста веса образцов древесины, ацетилированных газообразным кетеном, в зависимости от температуры и продолжительности обработки

№№ пп	Температура обработки образцов в °С	Увеличение веса образцов в % в зависимости от продолжительности обработки				
		2 часа	4 часа	6 часов	8 часов	10 часов
1	25	6,7	9,7	13,4	17,1	19,6
2	35	6,9	11,9	15,5	18,2	19,8
3	45	10,5	14,1	18,5	19,7	20,4
4	50	10,2	14,2	18,5	19,9	20,9
5	55	10,9	15,4	19,3	22,3	23,4
6	60	12,2	15,8	19,6	22,8	24,8
7	70	18,9	19,4	21,9	25,2	28,1
8	80	24,0	26,2	30,5	—	—
9	100	24,5	25,9	31,2	—	—

Результаты эксперимента обработаны методом вариационной статистики и вычислено среднее увеличение веса в результате ацетилирования.

По разработанной методике далее проведены опыты ацетилирования древесины кетеном при разных температурах и разной продолжительности обработки. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Эксперименты показали, что при температурах ниже 45° С реакция ацетилирования древесины кетеном протекает относительно медленно. При температурах выше 60° С реакция протекает быстро, но образцы незначительно деформируются. Опыты показали, что оптимальные параметры ацетилирования древесины кетеном в данной установке: температура обработки 55 до 60° С, время обработки 6—8 часов.

Выводы

Ацетилирование древесины кетеном в созданной для этой цели установке позволяет закончить процесс при температуре 55—60° С за 6—8 часов с увеличением веса образцов до 22%, что приблизительно соответствует времени, необходимому для ацетилирования уксусным ангидридом. Однако весь процесс ацетилирования древесины кетеном требует значительно меньше времени, чем при ацетилировании уксусным ангидридом, так как отпадает длительная процедура удаления уксусной кислоты из образцов после реакции.

Поступило 20 IV 971

Литература

1. A. J. Stamm. Wood and cellulose science. New-York. Ronald. 1964, 329—333.

2. К. П. Швалбе, И. О. Озолиня, Я. Я. Витолиньш. Модификация древесины способом ацетилирования. Пластификация и модификация древесины. Рига, «Зинатне», 1970.

3. Koksnes acetilēšana. LLA raksti XXIII sēj., Jelgava, 1969.

4. А. Э. Уайз, Э. С. Джан. Ацетилированная древесина. Сб. Химия древесины, т. 11, 251—253. М.—Л., Гослесбумиздат, 1960.

5. H. Spess. Zur tehnischen Keten-Chemie. Chemie-Ing.-Techn. 38. Jährg. 1966. Heft 9. 955—961.

6. Kogyo Kagaku Zasshi. 1956, 59, 1415—1417.

7. C. D. Hurd, A. S. Roe. J. Am. Chem. Soc. 61 3355 (1939).

8. Amer. Pat. 1 685 220. vom. 29. 09. 1928.

9. V. Sankaran. Y. Wenkateswarly. S-Bai. Chem. Ind. (London) 1969, 44, 1952.

10. Staudinger H, Klever H. W., Ber., 41, 594, 1516 (1908).

11. G. J. Fischer, A. F. MacLean, A. W. Schnitzer. J. Org. Chem. 1953, 18, 1055—1057.

12. Boese A. B., Ind. Eng. Chem., 32, 16 (1940).

ACETYLATION OF WOOD WITH GASEOUS KETENE

I. Karlson, K. Shvalbe

Summary

Acetylation of wood with ketene in the required apparatus allows to complete the process at 55—60°C during 6—8 hours with the increase in weight up to 22% that corresponds to the time necessary for the acetylation with acetic anhydride. Nevertheless, ketene treatment requires much less time than that necessary at acetic anhydride application since the necessity of acetic acid removal from the wood samples falls away.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

Ю. Е. Тиликс, Г. В. Лея, В. И. Готлиб, Т. С. Ииргена. Диффузия свободного галогена в некоторых щелочногалоидных монокристаллах 5

J. Tiliks, G. Leja, T. Jirgena, V. Gotlibs. Diffusions of molecular halogen in some alkali halide crystals . . 5

К. И. Рубина, У. А. Улманис, Ю. Е. Тиликс. Радиолиз метиленового синего, адсорбированного на поверхности окиси магния . . 15

K. Rubina, U. Ulmanis, J. Tiliks. The radiolysis of the methylen bluo adsorbed on the surface of the magnesium oxide 15

Я. А. Тетерис, Ю. Э. Авотиньш, Ю. Е. Тиликс. Влияние иона йода на флуоресценцию водного раствора нафтионата натрия . . 21

J. Teteris, J. Avotiņš, J. Tiliks. The effect of the iodine ion on the fluorescence of the aqeous solution of the sodium naphthionate. 21

А. А. Каикис, А. А. Беккер, А. Н. Несмеянов. Об окислении в теллуридных системах элементов четвертой группы 28

A. Kaukis, A. Becker, A. Nesmeyanov. About oxidation in the telluride systems of the fourth group elements. 28

А. А. Каукис, А. А. Беккер, А. Н. Несмеянов, М. Н. Цыпин. Изучение твердых растворов на основе теллурида свинца методом ЯГРС. 35

A. Kaukis, A. Becker A. Nesmeyanov. Mossbaker spectroscopic study of some semiconducting solid solutions on lead tellurid leasis. 35

А. Я. Экмане, Э. А. Нейман. О применении химического метода идентификации макродефектов кристаллической решетки . . 42

A. Ekmane, E. Neiman. Some applications of chemical methods for macrodefect indentificativi in crystallim lattice. 42

А. П. Апинис, Г. И. Гавриченко, А. Я. Галвановский, И. Б. Каиминь. Исслдеование сорбции воды в ориентированном образце поликапроамида 47

A. Apinis, T. Galvanovskis. A. Gavricenko, I. Kaiminsh.

А. П. Апинис, А. В. Буйва, И. Б. Каиминь. Изучение пластифицирующего действия воды на поливиниловый спирт 57

A. Apinis, A. Buiva, I. Kaiminsh. Eine Plastifizierende Einwirkung des Wassers auf dem Polyvinylalkahol 57

В. Я. Калькис, Э. Л. Раявее, А. М. Грантсберг, И. М. Карлсон.
О некоторых механических свойствах ориентированной облученной полиэтиленовой пленки 68
V. Kalkis, E. Rajevee, A. Grantsberg, I. Karlson.
On some mechanical properties of an oriented irradiated polyethylene film. 68
В. Я. Калкис, У. Э. Браслиньш, Э. Л. Раявее, И. М. Карлсон, Э. А. Нейман. О методе термоимпульсной сварки облученной полиэтиленовой пленки 74
V. Kalkis, U. Braslinsh, E. Rajevee I. Karlson, E. Neiman.
On the method of thermomimpulse welding of the irradiated polyethylene film. 74
В. Я. Калкис, А. М. Грантсберг, Э. Л. Раявее, И. М. Карлсон, Э. А. Нейман. Влияние температуры на обратимость деформации термоусадочной полиэтиленовой пленки 80
V. Kalkis, E. Rajevee, A. Grantsberg, I. Karlson, E. Neiman.
The influence of temperature on the reversibility of deformation of a thermally shrinkabe polyethylene film. 80
И. М. Карлсон, К. П. Швалбе. Влияние химических изменений в результате ацетилирующего действия кетена на гидробность древесины 90
I. Karlson, K. Shvalbe.
Influence of chemical change in the result of acefylation action of ketene on the hydrofobic properties of wood. 90
И. М. Карлсон. Исследование физикомеханических свойств древесины, ацетилированной кетеном 96
I. Karlson.
Physico-mechanical properties of wood acefylated with ketene. . . . 96
И. М. Карлсон, К. П. Швалбе. Метод ацтеилирования древесины газообразным кетеном 100
I. Karlson. K. Shvalbe.
Acetylation of wood with gaseosus ketene. 100

Ученые записки, том 166

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Редакторы: Л. Бугаенко, Э. Нейманис, Ю. Тиликс
Технический редактор: К. Штелмахерс
Корректор: Е. Лозе

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига, 1972

Подписано к печати 4 сентября 1972 г. ЯТ 19316. Зак. 1012. Формат бумаги $60 \times 84^1/_{16}$. Физ. печ. л. $6^3/_4$. Уч.-изд. л. $6^3/_4$. Тираж 500 экз. Цена 0,46 коп. Отпечатано в Полиграфическом училище № 5, г. Рига, ул. Паласта, 3.

32619

44 / 1254

LATVIJAS UNIVERSITĀTES BIBLIOTĒKA
0508044004