

УДК 541.64:539.3:543.226

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ  
В НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАХ  
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРЕТНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

*Г. А. Лущейкин, Л. И. Войтешонок*

С помощью электретно-термического анализа исследованы релаксационные переходы в полимерах. Показано, что максимумы токов деполяризации электретов соответствуют температурам размораживания подвижности отдельных элементов структуры полимеров. Впервые установлены одновременно две температуры стеклования в полиэтилентерефталате.

Исследования релаксационных явлений в ароматических полиэфирах проводили неоднократно [1–8]. Тем не менее интерес к релаксационным переходам в них в связи с широким практическим применением этих полимеров достаточно велик, что вызывает появление дополнительных исследований, в ряде случаев уточняющих и дополняющих предыдущие. Представляло интерес применить новый метод — электретно-термический анализ (ЭТА) — к исследованию релаксации в некоторых широко распространенных ароматических полиэфирах — полиэтилентерефталате (ПЭТФ), поликарбонате (ПК), полиарилате (Д-4), так как кроме весьма высокой чувствительности метода, более высокой в ряде случаев, чем динамический механический метод, он также позволяет исследовать электростатические свойства полимеров, интерес к которым в последнее время резко возрос в связи с практически важными применениями постоянно заряженных полимеров — электретов [9–11].

ЭТА заключается в предварительной поляризации полимерного образца в постоянном электрическом поле высокой напряженности, охлаждении его в этом поле и в последующей деполяризации образца при постепенном нагреве. В ряде работ метод называется методом термостимулированных токов [12, 13], однако, на наш взгляд, название ЭТА [14] является более точным, поскольку оно отражает сущность метода — получение электрета и его термический анализ.

В наших экспериментах полимеры нагревали до температур, близких к их температурам стеклования  $T_c$ . Во всех случаях время поляризации составляло 30 мин., затем образцы охлаждали до температуры жидкого азота в течение 1,5 час., закорачивали через электронный усилитель постоянного тока с чувствительностью  $10^{-13} \text{ а}$  и подвергали нагреву с постоянной скоростью  $1,25 \text{ град/мин}$  при температурах выше  $20^\circ$  и со скоростью  $\sim 1 \text{ град/мин}$  при  $-150$ – $+20^\circ$ . В качестве образцов использовали промышленно выпускаемые пленки из соответствующих полимеров толщиной 20, 15 и 50  $\mu\text{м}$  (ПЭТФ, ПК и Д-4 соответственно) с напыленными алюминиевыми электродами.

Теория ЭТА заключается в следующем [12]. При спадании поляризации  $P$  во времени  $t$  имеет место соотношение  $dP_t/dt = -P_t/\tau_t$ , ( $\tau$  — время релаксации заряда,  $T$  — температура в момент времени  $t$ ).  $P$  меняется во времени  $P = P_0 \exp \left( - \int \frac{dt}{\tau} \right)$ .

Отсюда разрядный ток  $I = -P_0/\tau \exp\left(-\int \frac{dt}{\tau}\right)$ . Если  $\tau$  зависит от температуры экспоненциально  $\tau=\tau_0 \exp(E/RT)$ , то при линейной зависимости температуры от времени  $T=a+bt$ , где  $a$  и  $b$  – константы, выражение для разрядного тока приобретает вид  $I=K \cdot \exp(-E/RT - (b\tau_0)^{-1} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dt)$ , где  $K=-P_0/\tau_0$ .

Как частные случаи из приведенных выше формул получаются простые следствия, упрощенно выведенные и использованные в [10, 15], а именно: логарифм тока деполяризации в начале увеличения тока, когда общая величина заряда изменилась еще мало, линейно зависит от обратной абсолютной температуры:  $\ln I = -\text{const} - E/RT$  (метод 1); зависимость логарифма постоянной времени  $\tau$ , рассчитанной путем деления оставшегося заряда на ток в какой-либо момент времени, от обратной абсолютной температуры также линейна и определяется выражением  $\ln \tau = \ln Q_t/I_t = E/RT + \text{const}$  ( $Q_t$ ;  $I_t$  – заряд и ток деполяризации в момент времени  $t$  соответственно) (метод 2). Оба вышеприведенные следствия можно использовать для определения энергий активации процессов релаксации.

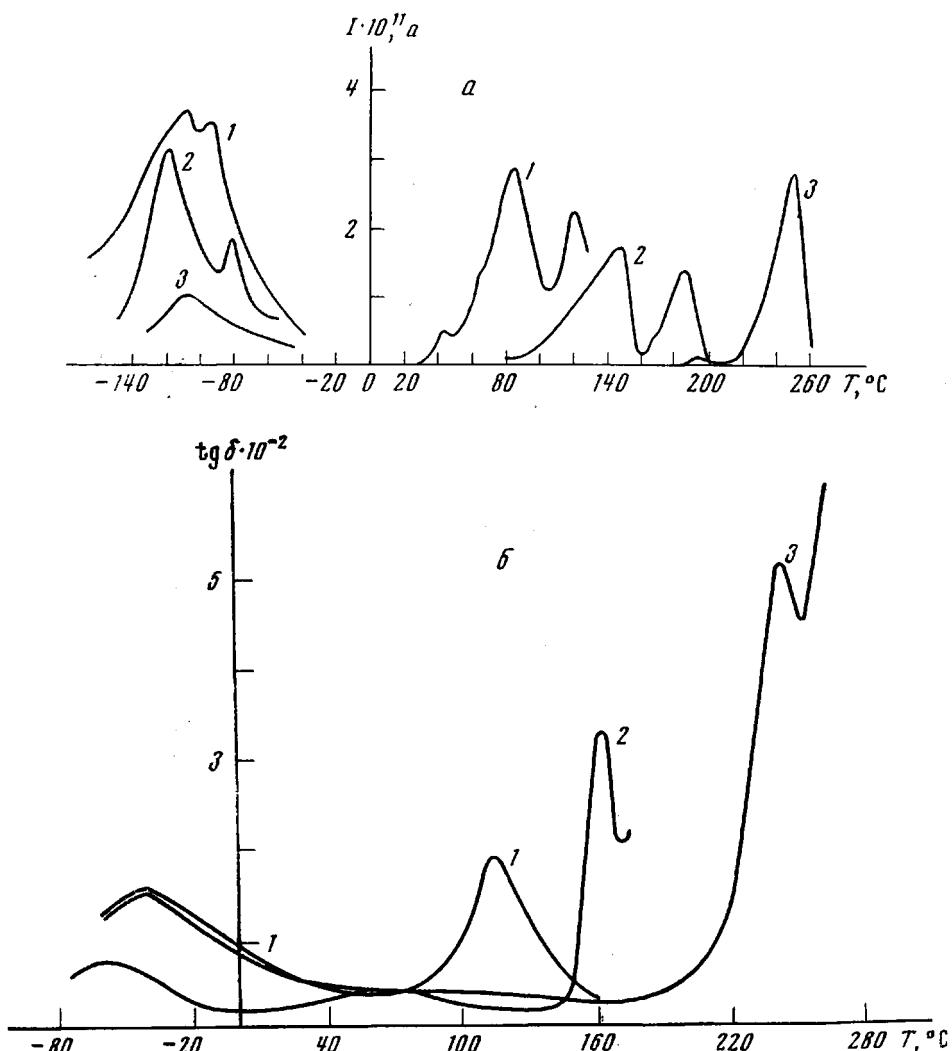
Температуры поляризации  $T_p$ , значение напряженности поля  $E_p$  и температуры обнаруженных максимумов деполяризационных токов  $T_{\max}$  представлены в таблице. Полученные экспериментальные кривые деполяризационных токов приведены на рисунке, а.

Тангенс угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  всех исследованных полимеров определяли в широком температурном диапазоне ( $-70$ – $300^\circ$ ) при частоте  $1 \text{ кГц}$ ; результаты представлены на рисунке, б.

Рассмотрим полученные экспериментальные данные, начиная с высоких температур. Первый максимум тока приходится на  $T > T_c$ . Положение этого максимума на температурной шкале не было постоянным и менялось от образца к образцу. Для исследований партии ПК температура максимума составляла  $\sim 186^\circ$ , в случае ПЭТФ температура колебалась в пределах  $115$ – $127^\circ$ . Иногда этот максимум сливался с термотоком, наблюдавшимся при более высоких температурах, и не был заметен, что особенно часто происходило с образцами Д-4. Величина этого максимума увеличивалась с увеличением  $E_p$ . Так, в случае ПК при  $E_p=300 \text{ кВ/см}$  величина  $I_{\max}=1,5 \cdot 10^{-11} \text{ а}$ , а при  $E_p=600 \text{ кВ/см}$   $I_{\max}=1,9 \cdot 10^{-10} \text{ а}$ , в то время как другие максимумы токов мало зависели от приложенного напряжения при  $E_p$  выше приведенных в таблице. Появление этого максимума связано, по-видимому, с релаксацией заряда, образованного смещением носителей зарядов в образце и абсорбцией их в образце. Релаксация происходит, по-видимому, за счет электропроводности, обусловленной подвижностью ионов. Природа этого заряда мало отличается, по-видимому, от природы гомозаряда электретов, ток деполяризации которого наблюдается при этих же температурах, но имеет обратный знак вследствие превалирования в его величине инжектированных зарядов с электродов или из промежутка между электродом и поверхностью образцов [10]. Энергии активации процесса релаксации, рассчитанные по методу 1, составляют для ПК  $65$  и для ПЭТФ  $35 \text{ ккал/моль}$ . Энергии активации процесса электропроводности для этих же полимеров по нашим измерениям составляют для ПК и ПЭТФ  $64$  и  $33 \text{ ккал/моль}$  со-

#### Режимы поляризации образцов и температуры максимумов токов деполяризации, определенные методом ЭТА

Полимер	$T_p, ^\circ\text{C}$	$E_p, \text{кВ/см}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$					
			123±3	84	62	45	-93	-108
ПЭТФ, двухосноориентированная пленка	120	250	123±3	84	62	45	-93	-108
ПК, неориентированная пленка	130	300	186±3	149	90	—	-80	-118
Д-4, неориентированная пленка	200	120	249	192	—	—	—	-108



Зависимость  $I$  (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (б) от температуры для ПЭТФ (1); ПК (2) и Д-4 (3) ответственно, т. е. близки к полученным значениям энергии активации релаксации заряда. Полученный результат дает возможность предположить, что природа потенциальных ям, в которых абсорбируются ионы при накоплении заряда, и ям, переходы между которыми осуществляются при электропроводности, одна и та же. Последний результат является в определенном смысле подтверждением предполагаемого механизма образования заряда, ток деполяризации которого наблюдается. Второй максимум наблюдается для всех полимеров вблизи  $T_c$ . Заряд, обусловливающий появление этого максимума, по-видимому, связан с ориентацией диполей, связанных с сегментами макромолекул. Поскольку этот максимум идентичен максимуму тока деполяризации гетерозаряда в полимерных электретах, то предположения о его механизме уже высказывались как предположения о механизме гетерозаряда [10].

Как было показано в работе [16], возникновение гетерозаряда ПММА приводит к возникновению двулучепреломления, что указывает на ориентацию сегментов в процессе поляризации. Полагают, что при поляризации полярные группы (боковые подвески) ориентируются, увлекая за собой отрезки цепей — сегменты, ориентация которых приводит к появлению двулучепреломления. При деполяризации достаточно дезориентации ма-

лых полярных групп для релаксации заряда. Сегменты при этом остаются в своем прежнем положении — двулучепреломление сохраняется. Малые полярные группы — группы, подвижность которых обусловливает дипольно-групповые потери. Значения энергий активации процесса релаксации заряда в какой-то мере подтверждают это. Для ПК, ПЭТФ, Д-4 энергия активации, найденная по методу 1, составляет 11, 12 и 12 ккал/моль соответственно. Энергии активации дипольно-групповых потерь, найденные нами для исследованных образцов полимеров, составляют ~12 ккал/моль. Для сравнения укажем, что энергия активации релаксации гетерозаряда в ПММА составляет 21 ккал/моль (в работе [13] указано 25 ккал/моль), а энергия активации дипольно-групповой релаксации 21 ккал/моль [17]. Ранее о таком соответствии указывалось в работе [18]. В пользу механизма дипольной ориентации в возникновении заряда, обуславливающего пики деполяризованных токов при  $T < T_c$ , свидетельствуют также эксперименты по определению цезио-эффекта в полимерных электретах [19] и эксперименты по зависимости величины зарядов от напряженности поля [18]. В работе [7] указывалось на возможность участия ориентации диполей — групп CO в образовании поляризации, причем указывалось на возможность такого механизма поляризации и при механической ориентации пленок ПЭТФ. Следует отметить, что предполагаемая причина возникновения поляризации — ориентация боковых полярных привесок перпендикулярно плоскости ориентации макромолекул — совпадает с ранее приводимым механизмом поляризации при деформации ПВХ [15].

Другой возможный механизм возникновения поляризации, вызывающей пики деполяризационных токов при  $T < T_c$  — захват и высвобождение носителей зарядов — электронов или ионов из ловушек. Можно предположить, что природа ловушек связана с элементами структуры полимера, подвижность которых приводит к высвобождению носителей зарядов из ловушек. В полярных полимерах ловушка может представлять собой диполь, образующий вокруг себя поле высокой напряженности ионизирующий соседние атомы [20]. Таким образом, колебания диполей — полярных групп — будут вызывать выход носителей зарядов из этих ловушек.

Следующий максимум тока деполяризации приходится на 62° в случае ПЭТФ и на 80–90° в случае ПК. В ПЭТФ при этой температуре имеет место стеклование «аморфной фазы в аморфной фазе», в то время как при 84° происходит стеклование аморфной фазы, «существующей с кристаллической» [2]. Температуры переходов достаточно хорошо совпадают при их определении методом динамических механических измерений (60 и 84°) [2], диэлектрических измерений (84°) и методом ЭТА в данном эксперименте (см. таблицу). Небольшой максимум тока, появляющийся в случае ПК при 80–90°, не показанный на рисунке, по-видимому, связан с так называемыми структурными потерями, появляющимися при измерениях ориентированных пленок диэлектрическим методом. На рисунке, б видно небольшое возрастание тангенса угла потерь примерно в этой же температурной области (70–80°).

При деполяризации ПЭТФ образцов наблюдается также пик при 45°, природа которого пока не ясна.

В области отрицательных температур ток деполяризации ПК проходит через два максимума — при  $-118$  и  $-80^\circ$ , причем последний чаще проявляется как уступ. Ранее в работе [5] максимум механических потерь при  $-110^\circ$  в ПК объясняли подвижностью групп OCOO (измерения проводили при частоте 1,2 Гц). В работе [8] наблюдали два температурных перехода — при  $-80$  и  $-98^\circ$ . Первый из них объясняли подвижностью групп OCOO, второй — подвижностью фенильных групп. Смещение температур переходов по сравнению с [5] обусловлено разными частотами измерений. При диэлектрических измерениях наблюдается только один максимум потерь в области отрицательных температур (рисунок, б).

В ПЭТФ в области отрицательных температур имеет место дипольно-групповой релаксационный процесс ( $\beta$ -релаксация [1]), связанный с движением карбоксильных групп, который можно разделить на два процесса ( $\beta_1$  и  $\beta_2$ ); из них высокотемпературная релаксация  $\beta_1$  происходит с участием транс-изомеров, а низкотемпературная — гош-изомеров. Температуры  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -переходов составляют  $-70$  и  $-105^\circ$  (1 гц) соответственно [4]. В большинстве случаев оба процесса перекрываются и наблюдается только один несимметричный пик механических [5] или диэлектрических потерь [6], причем, поскольку соотношение площадей пиков  $\beta_1 : \beta_2$  в двусоставноориентированной пленке составляет 90 : 10, то максимум потерь обычно относят к  $\beta_1$ -процессу. Наблюдаемые нами максимумы токов при  $-93$  и  $-108^\circ$  также перекрывают друг друга и, по-видимому, связаны с теми же релаксационными переходами, которые обусловливают возникновение максимумов диэлектрических и механических потерь. То же следует сказать и о максимуме тока деполяризации полиарилата Д-4. Температура максимума  $\text{tg } \delta$  Д-4, наблюдаемого при диэлектрических измерениях, примерно совпадает с температурой этого же максимума ПЭТФ ( $-40^\circ$ , 1 кгц). Экстраполяция максимума потерь к низким частотам ( $\sim 0,03$  гц) приводит к температуре перехода  $-107^\circ$  для ПЭТФ и Д-4 соответственно. Совпадают примерно и температуры максимумов токов деполяризации ПЭТФ и Д-4, но в случае Д-4 максимум один, а не двойной, как в случае ПЭТФ (рисунок, а).

Результаты данной работы указывают на высокую чувствительность и хорошую разрешающую способность метода ЭТА при исследовании переходов в полимерах. В то же время теория ЭТА требует, по-видимому, дальнейшего уточнения особенно в отношении учета распределения времеяя релаксации (приведенные выше формулы расчета параметров релаксации выведены для случая монорелаксационного процесса). По-видимому, при деполяризации с увеличением температуры во времени в первую очередь, релаксируют диполи, обладающие минимальными временами релаксации и требующие для этого минимальной энергии, что и приводит к сравнительно низким значениям энергии активации (2–3 ккал/моль для  $\beta$ -процесса).

Значения величин зарядов, вычисленные по площадям пиков, составляют  $0,5\text{--}2 \cdot 10^{-9}$  к. Такие значения зарядов могут быть получены за счет дипольной ориентации. В пользу дипольной ориентации свидетельствует и малая зависимость величины пиков при  $T \leq T_c$  от напряженности поля в области применяемых полей.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
14 XI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельман, Высокомолек. соед., 2, 287, 1960.
- В. И. Бекичев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., А12, 1240, 1970.
- F. P. Reding, J. A. Faucher, R. D. Whitman, J. Polymer Sci., 54, 556, 1961.
- V. Frosini, A. E. Woodward, J. Macromolec. Sci., B3, 91, 1969.
- K. H. Illers, H. Breuer, J. Colloid. Sci., 18, 1, 1963.
- E. Sacher, J. Polymer. Sci., 6, A-2, 1935, 1968.
- E. Sacher, J. Macromolec. Sci., B5, 739, 1971.
- И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Высокомолек. соед., А13, 702, 1971.
- Г. А. Лущекин, Пласт. массы, 1970, № 3, 34.
- Г. А. Лущекин, М. К. Полевая-Мансфельд, Пласт. массы, 1971, № 2, 41.
- А. Н. Губкин, В. А. Огоблин, Высокомолек. соед., Б11, 154, 1969.
- M. M. Perlman, J. Appl. Phys., 42, 2645, 1971.
- В. Г. Людсканов, Т. А. Васильев, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., А14, 161, 1972.
- Takamatsu Tosiaki, Fukada Eiichi, Report Inst. Phys. Chem. Res., 46, 47, 1970.
- В. Е. Гуль, Г. А. Лущекин, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 149, 302, 1963.
- К. В. Филиппова, Изв. АН СССР, серия физ., 22, 343, 1953.
- Г. А. Лущекин, В. К. Шагалов, Пласт. массы, 1973, № 2, 45.
- T. Vasilev, P. Kartalov, V. Ludskanov, Compt. rend., Acad. Bulg. Sci., 20, 1129, 1967.
- Х. Б. Пачаджян, Н. М. Kocharyan, Механика полимеров, 1968, № 1, 169.
- S. D. Chatterjee, H. De, K. Chaudhuri, K. Franklin Inst., 289, 473, 1970.